CHEMICAL LIBRARY
JAN 7 1948

NEUE FOLGE · BAND 160 · HEFT 3—4

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie

herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 7. Mai 1942

INHALT

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Riga (Lettland). Analytisches Laboratorium. Vorstand: Prof. M. Straumanis.

Br. Jirgensons: Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten des Edestins durch Fällungstitration. Mit 3 Abbildungen 65

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.

Walter Hückel und Kurt Kümmerle: Die Oxydation des trans-Δ_9-Menthens 74

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

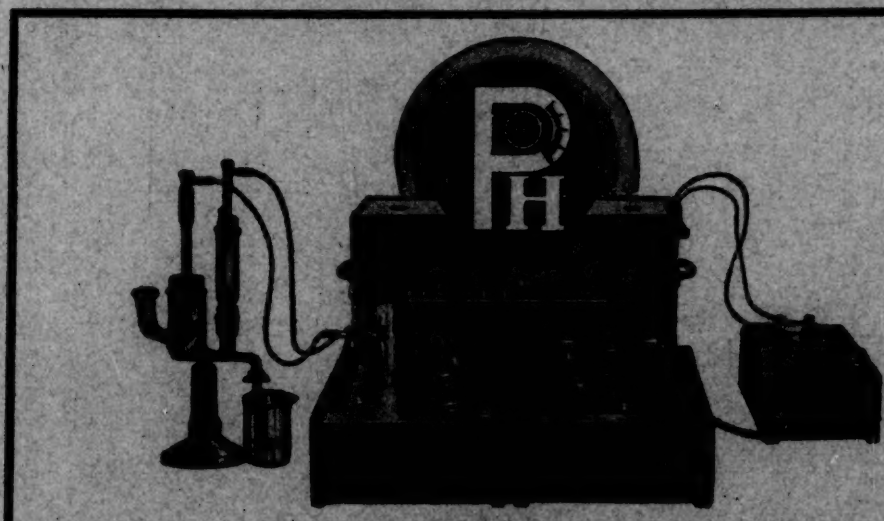
P. Pfeiffer und H. Simons: Synthese des 2-Methoxy-μ-aminochromindans 83

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

H. Staudinger, G. Berger und Kl. Fischer: Über die Polyisobutylene. 292. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Mit 1 Abbildung 95

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Lettlands in Riga, Analytisches Laboratorium. Vorstand: Prof. M. Straumanis

Br. Jirgensons: Zur Viscosität und Molekülabbau der Proteine. Mit 8 Abbildungen 120



ULTRA-JONOGRAPH

für pH-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen. — Listen, auch über alle anderen zur pH-Messung und -Kontrolle dienenden Apparate, senden:

F. & M. LAUTENSCHLÄGER, MÜNCHEN 15

Lindwurmstraße 29/31

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 160, Heft 3—4 7. Mai 1942

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Riga (Lettland). Analytisches Laboratorium. Vorstand: Prof. M. Straumanis

Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten des Edestins durch Fällungstitration

Von **Br. Jirgensons**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Januar 1942)

Nach den bisherigen Untersuchungen[1]) erwies sich die Fällungstitration als eine sehr einfache und gute Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts an Gliedern verschiedener polymerhomologen Reihen. Im Falle echter polymerhomologen Reihen, wie z. B. bei den Abbauprodukten des Glykogens[2]), gibt die Methode genaue Resultate. Im Falle der Reihen Aminosäuren - Polypeptide - Protein, wo ein makromolekularer Stoff aus verschiedenen Bausteinen zusammengesetzt ist und die chemische Zusammensetzung sowie Struktur nicht bei allen Gliedern der Reihe die gleiche ist, kann man mit der Fällungstitration für die Molekulargewichte (M) Näherungswerte erhalten. In einigen Fällen, z. B. bei der Thermolyse der Gelatine[3]), wo eine regelmäßige Desaggregierung und Hydrolyse der Gelatineteilchen stattfindet, kann man mit der Fällungstitration die M der Abbauprodukte sogar recht genau bestimmen. Bei Ovalbumin und Casein dagegen kann man nur

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 129 (1934); G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, ebenda (B) **46**, 105 (1940); E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **158**, 163 (1941); E. H. Lovell u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1916 (1939).

[2]) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **158**, 163 (1941).

[3]) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. (im Druck).

annähernd richtige Zahlen erhalten[1]). Da die Abbauprodukte aber meistens keine einheitlichen Stoffe sind, muß man sich mit einem Durchschnittswert für das Molekulargewicht begnügen. Die Näherungswerte sind hinsichtlich der Genauigkeit vollkommen ausreichend.

Wie in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit gezeigt werden soll, hat auch die Temperatur und besonders die Wasserstoffionenkonzentration einen großen Einfluß auf die Fällbarkeit. Bei vergleichender Titration eines Proteins und dessen Abbauprodukten muß man darauf achten, daß das p_H möglichst nahe vom isoelektrischen Punkte liegt. Auch Neutralsalze haben einen Einfluß auf die Fällbarkeit, so daß eine Pufferung überhaupt nicht oder nur mit sehr kleiner Salzkonzentration zulässig ist.

Die Grundgröße bei der Fällungstitration ist die Fällbarkeit, die mit γ^* bezeichnet wird. Werden v_0 ccm einer Lösung durch Aceton titriert und v ccm des Acetons für die Titration bis zur Trübung verbraucht, so ist $\gamma^* = \frac{v}{v + v_0}$. Für die Reihen Aminosäuren - Polypeptide - Protein gilt nun die Beziehung $\gamma^* = \alpha - \beta \log M$, wo α und β für jede Reihe charakteristische Konstanten sind[2]). Die Ermittlung dieser Konstanten ist aber nicht unbedingt nötig. Viel einfacher kann man ein unbekanntes M graphisch ermitteln. Die Gleichung ist die einer Geraden. Die Ermittlung eines unbekannten M geschieht folgendermaßen: Man titriert die Lösungen des betreffenden Proteins (mit bekanntem M), sowie die Lösungen der wichtigsten Aminosäuren, trägt die γ^*-Punkte in ein Koordinatensystem und konstruiert eine Gerade (auf die Abszisse trägt man $\log M$ auf). Nun titriert man das Abbauprodukt, trägt den γ^*-Wert auf der Geraden auf, fällt auf die Abszisse eine Lotrechte und liest auf der Abszisse den betreffenden $\log M$ ab. Will man genauere Resultate erhalten, so muß man die Titrationen bei konstanter Temperatur und mit möglichst reinen Stoffen ausführen. Die Titration muß auch mit Lösungen verschiedener Konzentration vorgenommen werden,

[1]) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **159**, 303 (1942); Kolloid-Z. **98**, 70 (1942).

[2]) Br. Jirgensons, a. a. O.

das am einfachsten durch fortschreitende Verdünnung einer Grundlösung erreichbar ist. Von der Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit, mit Hilfe der Intrapolation, ermittelt man dann den γ^*-Wert bei der gleichen Konzentration (c) der Substanzen der Reihe, deren γ^*-Werte auf der Geraden aufgetragen werden.

In dieser Versuchsreihe wurde der Abbau von Edestin in 8,0-molarer Harnstofflösung untersucht und die Molekulargewichte der Abbauprodukte durch Fällungstitration bestimmt. An einem Abbauprodukt wurde das M auch durch kryoskopische Bestimmungen festgestellt, wobei sich herausstellte, daß das kryoskopisch ermittelte M mit dem mit der Fällungstitration bestimmten annähernd übereinstimmt.

Versuchsteil

6,5 g Edestin aus Hanfsamen (von der Firma Hoffmann-La Roche) wurde in 8,0-molarer Harnstofflösung gelöst[1]), filtriert und 4 Stunden auf kochendem Wasserbade, weiter auf einem Drahtnetz (Rückflußkühler) mit kleiner Flamme direkt gekocht. Dabei erfolgt eine teilweise Hydrolyse des Harnstoffs, wobei Ammoniakbildung feststellbar war. Nach bestimmten Zeitperioden wurden aus dem Gemisch Proben genommen, durch HCl neutralisiert und mit Aceton titriert.

Das Edestin löste sich im 8,0-molaren Harnstoff gut. Die Lösung hatte einen $[\alpha]_D = -66{,}0^\circ$ und relative Viscosität (im Vergleich zu 8.0-molarer Harnstofflösung) 1,665. Die Lösung hatte eine schwach gelblich-braune Farbe. Bei der Thermolyse wurde eine Verstärkung der Farbtiefe beobachtet.

Die letzte Probe, d. h. das Abbauprodukt, das durch 4-stündige Erhitzung auf dem Wasserbade und weiterem 8-stündigem Kochen auf der Flamme erhalten wurde, wurde dialysiert. Die Dialyse wurde in einem Cellophansäckchen gegen warmes destilliertes Wasser ausgeführt und der Endpunkt durch kryoskopische Untersuchung des Außenwassers bestimmt. Nachher wurde die Konzentration des dialysierten Abbauprodukts durch Eindampfen und Trocknung bei 110—120° einer bestimmten Menge der Lösung festgestellt. Nach 3-tägiger Dialyse erwies sich die Lösung des Abbauprodukts als frei von niedermolekularen Beimengungen, und war 2%, d. h. fast ebenso konzentriert wie die Urlösung. Damit ist bewiesen, daß bei dem Abbau fast keine niedermolekulare Abbauprodukte sich gebildet haben, denn solche könnten durch die Membran passieren, und die Konzentration des Abbauprodukts sollte erheblich kleiner sein als vorher.

[1]) Vgl. Wo. Pauli u. L. Hofmann, Kolloid-Beih. **42**, 34 (1935).

Die kryoskopische Messung erfolgte in der üblichen Weise mit einem Beckmannschen Thermometer. Die Titrationen wurden wie früher mit reinem Aceton ausgeführt. Die Endpunkte waren scharf, die Resultate gut reproduzierbar. Geringe Änderungen des p_H, z. B. von 6,7 auf 7,3 haben bei dem Edestin und deren Abbauprodukten nur einen geringen Einfluß auf die γ^*-Werte.

In der Tab. 1 sind die Resultate der Fällungstitration des Edestins und deren Abbauprodukte zu ersehen. Alle diese Titrationen wurden mit nicht dialysierten, harnstoff- und chlorammoniumhaltigen Lösungen ausgeführt. c ist die Konzentration am Trübungspunkt; c wurde durch fortschreitende Verdünnung der Grundlösung mil 8,0-molarem Harnstoff variiert.

Tabelle 1

Edestin und die Abbauprodukte des Edestins in 8,0-mol. Harnstofflösung.

$v_0 = 5{,}0$ ccm. $T = 20°$. $c = \frac{v_0}{v_0 + v} \cdot c_a$

(c_a = Konzentration des Edestins am Anfang der Titration)

a) Nicht abgebautes Edestin in 8,0-mol. Harnstoff, $p_H = 6{,}7$.

c_a %	v ccm	γ^*	c %
2,0	3,40	0,405	1,190
1,0	3,55	0,416	0,585
0,5	3,62	0,421	0,290
0,25	4,02	0,446	0,139

b) Durch 4-stündigen Abbau erhaltenes Abbauprodukt (T_4) in 8,0-mol. Harnstofflösung, $p_H = 7{,}7$.

1,6	4,00	0,445	0,889
0,8	4,32	0,463	0,430
0,4	4,60	0,479	0,208
0,2	5,34	0,516	0,097

c) Durch 8-stündigen Abbau gewonnenes Abbauprodukt (T_8) in 8,0-mol. Harnstofflösung, $p_H = 7{,}2$.

2,0	4,32	0,463	1,071
1,0	4,65	0,482	0,518
0,5	5,12	0,506	0,247
0,25	5,51	0,524	0,119

In der Tab. 2 sind die Resultate mit dem dialysierten Abbauprodukt zusammengestellt. Da Edestin selbst in rein wäßriger Lösung nicht zu erhalten ist (die nicht abgebaute Lösung des Edestins in 8,0-mol. Harnstoff bei der Dialyse flockt aus), sind für die Molekulargewichtsbestimmungen nur die Resultate verwendbar, die von den Titrationen der harn-

stoffhaltigen Lösungen zu erhalten sind. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man also zu der reinen dialysierten Lösung des Abbauprodukts die entsprechende Menge Harnstoff zusetzen. Aus der Tab. 2 sind aber auch die Resultate der Titration der rein wäßrigen Lösung erkennbar, sowie die Resultate von den Titrationen der Gemische mit NaCl. Die Resultate der Titrationen in Gegenwart von NaCl (und Abwesenheit von Harnstoff) zeigen, daß die γ^*-Werte des Abbauprodukts viel höher sind (0,44—0,61) als die γ^*-Werte eines nicht abgebauten Edestins im 2 n-NaCl (0,29—0,34), was mit den allgemeinen Prinzipien der Fällungstitration in Einklang steht (vgl. Abb. 3).

Tabelle 2

Durch 12-stündigen Abbau gewonnenes Abbauprodukt des Edestins (T_{12}), dialysiert. $v_0 = 5{,}0$ ccm. $T = 20°$.

a) Dialysiertes Abbauprodukt. T_{12} + Harnstoff 8,0-mol. im Liter des Gemisches, $p_H = 7{,}2$.

c_a %	v ccm	γ^*	c %
1,6	5,15	0,507	0,788
0,8	6,38	0,562	0,352
0,4	7,20	0,590	0,194
0,2	8,13	0,620	0,076

b) T_{12} in rein wäßriger Lösung, $p_H = 7{,}1$

2,0	2,02	0,288	1,42
1,0	2,38	0,322	0,677
0,5	2,93	0,370	0,315
0,25	4,20	0,456	0,136

c) T_{12} versetzt mit 2 n-NaCl (ohne Harnstoff, 1 n-NaCl im Gemisch), $p_H = 7{,}0$

1,0	4,02	0,446	0,554
0,5	6,00	0,545	0,227
0,25	8,05	0,617	0,096

d) Nicht abgebautes Edestin in 2 n-NaCl (ohne Harnstoff)

$p_H = 6{,}1$		$p_H = 6{,}9$	
γ^*	c	γ^*	c
0,288	1,426	0,317	1,362
0,294	0,706	0,323	0,677
0,303	0,347	0,325	0,338
0,314	0,171	0,342	0,165

In der Tab. 3 sind die Resultate der Titrationen einiger Aminosäuren (Lösungen in 8,0-mol. Harnstoff) zusammengestellt. Die entsprechenden γ^*Werte wurden für die Konstruierung der $\gamma^* - \log M$-Geraden verwendet.

Tabelle 3

Fällbarkeit einiger Aminosäuren aus 8,0-mol. Harnstoff. $T = 20°$.

Asparagins.-Na, $p_H = 7{,}1$		Glykokoll, $p_H = 7{,}4$		Leuzin, $p_H = 7{,}3$	
γ^*	c	γ^*	c	γ^*	c
0,678	0,646	0,721	0,558	0,725	0,275
0.728	0,273	0,780	0,194	0,835	0,082
0,790	0,105	0,868	0,066	0,910	0,022
0,840	0,040				

Die Konzentrationsabhängigkeit der Fällbarkeit ist in der Abb. 1 sichtbar. Es besteht hier anscheinend überall ein linearer

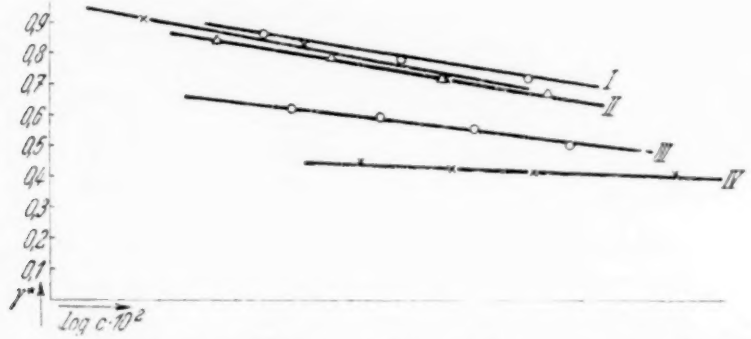


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration (alle Substanzen in 8,0-molarer Harnstofflösung).

I = Glykokoll
II = Asparaginsaures Na
III = Abbauprodukt T_{12}
IV = Edestin

Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und dem $\log c$, gemäß der Theorie von G. V. Schulz[1]).

In der Tab. 4 sind nun die wichtigsten Resultate über den Zusammenhang zwischen M und der Fällbarkeit zusammengestellt. Die γ^*-Werte sind auf eine konstante Gleichgewichtskonzentration $c = 0{,}3\,\%$ durch Intrapolation (von den Geraden der Abb. 1 und der Tab. 1) umgerechnet. Im Falle der Abbauprodukte T_4 und T_8, wegen dem durch Neutralisation des

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179**, 321 (1937).

Tabelle 4

Die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Molekulargewicht bei $c = 0{,}3$.

	γ^*	log M	M
Glykokoll . .	0,76	1,87	75,0
Leuzin	0,72	2,11	131,1
Asparaginsäure	0,71	2,12	133,0
Abbauprod. T_{12}	0,55	3,58	3 800
„ T_8	0,49	4,10	(12 000)
„ T_4	0,47	4,25	(17 000)
Edestin . . .	0,42	4,69	50 000

NH_4OH im Gemisch befindlichen Chlorammonium, sind die γ^*-Werte etwas zu groß[1]). Nicht vollständig geklärt ist auch die Frage über den M des Edestins in Harnstofflösung. Nach osmotischen Messungen von N. F. Burk und D. M. Greenberg[2]) hat Edestin in konz. Harnstofflösung ein M von etwa 50000.

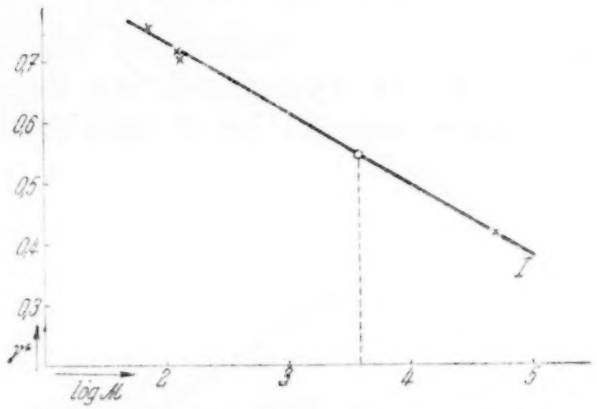


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Fällbarkeit von dem Molekulargewicht.
× = die Punkte der Aminosäuren und des Edestins
○ = der Punkt des Abbauproduktes T_{12}

Nach den mit Hilfe der Ultrazentrifuge ausgeführten Messungen von Svedberg und Stamm[3]) hat Edestin in wäßriger NaCl-haltiger Lösung ein $M = 210000$. Für die Bestimmungen in Harnstofflösungen scheint die Zahl 50000 richtiger zu sein, da auch die γ^*-Werte des nicht abgebauten Edestins in 2n-NaCl

[1]) B. Jirgensons, Biochem. Z. **310**, 225 (1942).
[2]) N. F. Burk u. D. M. Greenberg, J. biol. Chem. **87**, 197 (1930).
[3]) The Svedberg u. A. J. Stamm, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2170 (1929).

kleiner sind als die γ^*-Werte des nicht abgebauten Edestins im Harnstoff (vgl. Tab. 1 und 2).

Interessant war es nun, die durch Fällungstitration ermittelten Werte mit denen zu vergleichen, die mit anderen Methoden erhalten worden sind. Es wurden kryoskopische Messungen an einer dialysierten Lösung des Abbauprodukts T_{12} ausgeführt. Die Resultate sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Kryoskopische Bestimmungen am Abbauprodukt T_{12}.
0,50 g Substanz in 25 g Wasser, $K = 1850$.

Gefrierpunkte der Lösung	Gefrierpunkte des Dialysewassers	
3,066°	3,076°	$\Delta = 3{,}074 - 3{,}068 = 0{,}006°$
3,070	3,073	
3,071	3,073	$M = \frac{1850 \,.\, 0{,}5}{25 \,.\, 0{,}006} = 6170$
3,066	3,074	

In der Abb. 3 ist aus den Resultaten der Fällungstitration des Edestins und einiger Aminosäuren von harnstofffreien, NaCl-haltigen Lösungen noch $\gamma^* - \log M$ - Geraden konstruiert.

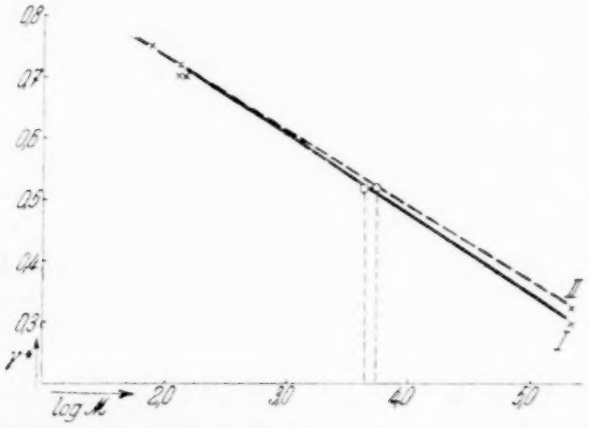


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Molekulargewicht.
× = die Punkte der Aminosäuren und des Edestins (M bekannt)
○ = der Punkt des Abbauprodukts T_{12}
I = Vergleichspunkt des Edestins bei $p_H = 6{,}1$
II = Vergleichspunkt des Edestins bei $p_H = 6{,}9$

Für das Edestin wurde der $\log 210000 = 5{,}32$ genommen (nach Svedberg u. Stamm, a. a. O.). Der γ^*-Wert des Edestins in 2n-NaCl bei $c = 0{,}3$ beträgt 0,30 ($p_H = 6{,}1$) oder 0,32 ($p_H = 6{,}9$).

Gemäß den in Tab. 2 angeführten Resultaten wurde für die NaCl-haltigen Lösungen des T_{12} bei $c = 0{,}3$ ein $\gamma^* = 0{,}52$ ermittelt. Mit Hilfe der in Abb. 3 konstruierten Geraden erhält man für das Abbauprodukt T_{12}, dann $\log M = 3{,}625$ ($p_H = 6{,}1$) und 3,725 ($p_H = 6{,}9$). Der erste Logarithmus entspricht einem $M = 4200$, der zweite (von der getrichelten Geraden) einem $M = 5300$. Diese Zahlen sind also in brauchbarer Übereinstimmung mit der kryoskopisch ermittelten Zahl 6100.

Zusammenfassung

Edestin wurde durch Erhitzung in 8,0-molarer Harnstofflösung abgebaut und das mittlere Molekulargewicht der Abbauprodukte durch Fällungstitration bestimmt. Für ein Abbauprodukt, das durch 12-stündige Erhitzung erhalten wurde, wurde das Molekulargewicht zu 3800—5300 bestimmt. Durch kryoskopische Messungen wurde für dieses Abbauprodukt $M = 6100$ gefunden.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. M. Straumanis, dankt der Verfasser für das große Entgegenkommen, das er ihm während der Ausführung dieser Arbeit zeigte.

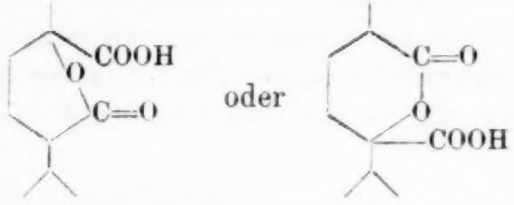
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

Die Oxydation des trans-Δ_2-Menthens[1])

Von **Walter Hückel** und **Kurt Kümmerle**

(Eingegangen am 1. Februar 1942)

Die Konstitution des trans-Δ_2-Menthens ist seinerzeit[2]) durch oxydativen Abbau des aus ihm erhaltenen trans-2,3-Menthandiols mittels Permanganat bewiesen worden, bei dem neben anderen, nicht näher untersuchten Reaktionsprodukten die Lactonsäure[3]) erhalten wurde, deren Bildung bei gleich-



zeitigem vollständigem Fehlen der sogenannten Oxymenthylsäure den Beweis für die Lage der Doppelbindung abgab. Das Ergebnis der damals angestellten Versuche war aber wegen der verhältnismäßig geringen Menge, in der diese Säure rein herausgearbeitet werden konnte, nicht restlos befriedigend. Auffallend war es, daß die sonst so häufig gute Resultate gebende Oxydation mit Permanganat, die beispielsweise beim reinen trans-Δ_2-Octalin eine fast quantitative Ausbeute an Dicarbonsäure ergibt, hier so weitgehend versagt. Deswegen ist in der vorliegenden Arbeit die Oxydation des trans-Δ_2-Menthens mit einem anderen Oxydationsmittel, nämlich Bleitetraacetat, untersucht worden; inwieweit der verschiedene Chemis-

[1]) Aus der Dissertation von Kümmerle, Breslau 1942 (nur in Maschinenschrift).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **543**, 222 (1940).

[3]) In den a. a. O. S. 223 für diese Säure gegebenen Formeln steht eine CH_2-Gruppe zuviel.

mus bei den verschiedenen Oxydationsmitteln für das Ergebnis der Oxydation von Bedeutung ist, war eine dabei gleichzeitig ins Auge gefaßte Frage.

Die Oxydation mit Bleitetraacetat beweist ebenfalls eindeutig die Lage der Doppelbindung in Δ_2-Stellung. Qualitativ entsprechen die erhaltenen Reaktionsprodukte den Erwartungen, die nach den Versuchen von Criegee am Cyclohexen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen gemacht werden können. Es wird die Doppelbindung unter Anlagerung von zwei Acetoxylen angegriffen, außerdem findet Substitution an einem der Doppelbindung benachbarten C-Atom unter Bildung des Acetats eines α,β-ungesättigten Alkohols statt. Bei der Verseifung dieses Acetats und nachfolgender Hydrierung entsteht ein tertiärer Alkohol, der durch sein Phenylurethan als p-Menthanol-1 identifiziert werden konnte (daneben können noch geringe Mengen eines Stereoisomeren vorhanden sein; die Gegenwart von etwas p-Menthanol-4 ist nicht ausgeschlossen). Bei Versuchen, diesen Alkohol mit Chromsäure zu oxydieren, entstand auch nicht die Spur eines Ketons, das hätte gebildet werden müssen, wenn Δ_3-Menthen zugegen gewesen wäre. In geringer Menge wurde in den am höchsten siedenden Fraktionen des Reaktionsproduktes ein Triacetat aufgefunden, das ein acetylierter Glykolsäureester eines monoacetylierten 2,3-Diols ist. Bisher ist ein solches Triacetat nur bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen beobachtet worden. Nach den Vorstellungen, die Criegee über die Bildung von Glykolsäureester entwickelt hat, ist aber eine solche Konjugation keine notwendige Vorbedingung für ihre Entstehung, was hier experimentell auch erwiesen wird. Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse beim trans-Δ-Menthen und die von Criegee[1]) für das Cyclohexen angegebenen Zahlen miteinander, so ergibt sich folgendes Bild.

Beim Cyclohexen werden umgesetzt 33%, beim trans-Δ_2-Menthen nur 25%.

[1]) Liebigs Ann. Chem. **481**, 285. 1930. Im einzelnen sind die Zahlen folgende: 100 g Cyclohexen (~ 1,2 Mol): 40,4 g Mono- (~0,3 Mol), 24,0 g (~ 0,1 Mol) Diacetat. 56 g Δ_2-Menthen (~0,4 Mol): 11,1 g Mono- (~ 0,06 Mol), 10,8 g (~ 0,04 Mol) Diacetat.

Das Mengenverhältnis Monoacetat des ungesättigten Alkohols zu Diacetat des Diols ist beim Cyclohexen 1,7, beim Δ_2-Menthen 1 zu 1; auf molare Mengenverhältnisse umgerechnet sind die Zahlen 3 und 1,5. Beim Cyclohexen sind vier neben der Doppelbindung stehende, durch die Acetoxylgruppe substituierbare Wasserstoffatome vorhanden, beim Menthen nur zwei. Bei gleichem Geschwindigkeitsverhältnis von Substitutionsreaktion (Bildung von Monoacetat) und Additionsreaktion (Bildung von Diacetat) für beide Kohlenwasserstoffe müßte das molare Verhältnis Monoacetat: Diacetat sich für das Cyclohexen doppelt so hoch ergeben wie für das Menthen. Das ist auch der Fall. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitutions- wie der Additionsreaktion wird also durch die Methyl- und Isopropylgruppe im Menthen gegenüber dem Cyclohexen in gleichem Maße erniedrigt. Das ist deswegen bemerkenswert, weil die beiden H-Atome in 1 und 4 beim Menthen nicht gleich schnell angegriffen werden, sondern das H-Atom in 1 wesentlich schneller, denn es konnte nur Menthenol-1 (als Menthanol-1), dagegen kein Menthenol-4 nachgewiesen werden.

Beschreibung der Versuche

56 g trans-Δ_2-Menthen ($\alpha_D^{21,5} = +99{,}9^0$) wurden zu einer Lösung von 200 g Bleitetra-acetat in 210 ccm Eisessig gegeben und während 9 Stunden bei 85—90° oxydiert. Nach sorgfältiger Entfernung der Bleiverbindungen wurde das Reaktionsprodukt i. V. fraktioniert.

Ia	$Sdp._{12}$	53—60°	α_D^{23} + 78,7°	6,5 g
Ib	$Sdp._{12,5}$	60—70°	+ 29,2°	1,5 g
Ic		70—80°	+ 24,8°	1,7 g
Id		80—100°	+ 24,1°	1,9 g
II	$Sdp._{10,5}$	100—110°	+ 22,5°	2,4 g
III		110—125°	+ 15,0°	4,3 g
IV	$Sdp._{10}$	125—162°	− 7,2°	12,8 g

Rückstand tiefbraun

III und IV nochmals im Hochvakuum destilliert:

III_1: $Sdp._{0,08}$ 72—82°, α_D + 17,8°, 2,6 g.
IV_1: $Sdp._{0,06}$ 90—102°, α_D − 9,6°, 10,9 g. (Hauptmenge 96°.)

Die Rückstände von IV, III_1 und IV_1 wurden vereinigt und im Hochvakuum destilliert. V: $Sdp._{0,09}$ 120—180°, 2,3 g.

0,2010 in 5 ccm absoluten Alkohol, 2 dm $\alpha_D^{21,5} = -1{,}38^0$; daraus $[\alpha]_D^{21,5} = -17{,}1^0$. Mehrere andere Oxydationsversuche zeigten ganz das gleiche Bild.

Die einzelnen Fraktionen wurden katalytisch hydriert und dann wieder auf ihre Drehung untersucht. Da Menthen, Menthenol-1-acetat und Menthenol-4-acetat beim Übergang in die gesättigten Verbindungen optisch inaktiv werden, gibt die Änderung der Drehung bei der Hydrierung einen Hinweis auf den Gehalt an diesen Verbindungen. Ferner wurde durch Analyse und Bestimmung der Verseifungszahl der Gehalt an Mono- und Diacetat ermittelt. Die experimentellen Einzelheiten sind weiter unten gegeben. Im einzelnen hatten die Versuche folgendes Ergebnis:

Fraktion . . .	Ia	Ib	Ic	Id	II	III_1	IV_1	V
Analyse C, H .	—	81,4; 11,0	76,1; 11,6	74,5; 10,8	72,6; 9,4	70,9; 9,9	67,9; 8,8	—
α_D nach Hydrierung	0°	0°	0°	0°	−4,3°	−5,9°	−15,9°	—
% Menthen . .	fast 100	59	20	8	—	—	—	—
% Monoacetat .	—	41	80	92	90	69	30	101
% Diacetat . .	—	—	—	—	10	31	70	90

Beispiel für eine Hydrierung. 0,7 g der Fraktion Id wurden in 15 ccm Alkohol mit 1,4 g eines 5%-igen Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators hydriert. In den ersten 30 Min. waren 100 ccm Wasserstoff aufgenommen, dann ließ die Hydrierungsgeschwindigkeit nach. Nach einigen Stunden kam sie nach einer Gesamtaufnahme von 145 ccm zum Stillstand. Die erheblich über die Absättigung von einer Doppelbindung hinausgehende Aufnahme ist auf eine Reduktion der Acetoxylgruppe zurückzuführen. Unterbricht man die Hydrierung, bald nachdem die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme erheblich nachgelassen hat, so ist das Hydrierungsprodukt der Fraktion I ebenso inaktiv wie bei Überhydrierung.

Beispiel für die analytische Auswertung. Fraktion II.

5,472 mg Subst.: 14,570 mg CO_2, 4,617 mg H_2O.

Gef. C 72,62 H 9,44.

Ber. für Acetat des Menthenols:	$C_{12}H_{20}O_2$	C 73,41	H 10,28
Ber. für Diacetat des Menthandiols:	$C_{12}H_{24}O_4$	„ 65,58	„ 9,44

[1]) Einzelheiten, Parallelversuche, Analysendaten vgl. die Dissertation K. Kümmerle.

Legt man den Kohlenstoffgehalt zugrunde, so besteht die Fraktion zu 89,9 % aus Monoacetat und 10,1 % Diacetat.

Verseifungszahl. 1,0346 g wurden mit 28,69 ccm n/2-methylalkoholischer Kalilauge 20 Stunden auf dem Wasserbad verseift, danach mit Methanol auf 250 ccm aufgefüllt und mit n/2-Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator titriert. Verbrauch an HCl 17,56 ccm, also 11,13 ccm KOH verbraucht. 1,0346 g als reines Monoacetat würden verbrauchen 10,55 ccm n/2-KOH, als reines Diacetat 16,15 ccm. Daraus berechnet sich die Zusammensetzung der Fraktion zu 89,6 % Monoacetat und 10,4 % Diacetat.

Charakterisierung der Reaktionsprodukte

p-Menthenol-1. Aus der Fraktion I eines anderen Oxydationsversuches wurde eine Fraktion, die nach der Analyse ziemlich reines Menthenolacetat war, mit äthylalkoholischer Kalilauge während $4^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade verseift und das Reaktionsprodukt fraktioniert. Die Analyse einer Mittelfraktion gab annähernd auf ein Menthenol stimmende Werte:

5,828 mg Subst.: 16,830 mg CO_2, 6,332 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,85 H 11,77 Gef. C 78,76 H 12,16

Die Abweichungen von dem berechneten Wert sind auf einen geringen Gehalt an Menthen zurückzuführen.

Daß tatsächlich ein Menthenol und kein gesättigtes Keton vorlag, wurde durch das Ausbleiben einer Semicarbazonbildung nachgewiesen.

p-Menthanol-1. Die Fraktion I (9,4 g) eines weiteren Oxydationsversuches, die bei der Hydrierung ein vollkommen inaktives Produkt ergeben hatte, also frei von Diacetat war, wurde mit wäßriger Kalilauge (3 g KOH, 17 g H_2O) während 8 Stunden auf dem Wasserbade verseift. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert. Eine Fraktion vom $Sdp._{10,5}$ 89—92° [1] $\alpha_D + 28{,}2°$ (2,5 g) wurde mit 5 g 4 %-iger Palladium-Bariumsulfatkatalysator hydriert. Aufnahme 363 ccm H_2, ber. für Menthenol 370 ccm. Erhalten wurde ein vollkommen inaktives Reaktionsprodukt vom $Sdp._{12}$ 92—93°. 1 g davon wurde mit 0,8 g Phenylisocyanat und 2 ccm abs. Äther 2 Tage stehen gelassen. Das gebildete Phenylurethan, aus Petroläther mehr-

[1] Fraktion I nochmals destilliert (Sdp. 90—92°) erwies sich nach der Analyse als nicht ganz reines p-Menthenol.

mals umkrystallisiert, hatte den Schmp. 101°. Den gleichen Schmelzpunkt gibt Wallach[1]) an.

p-Menthandiol-2,3. 12 g der Fraktion IV_1 und V wurden mit einer Lösung von 5,3 g KOH in 30 ccm Methanol durch 20-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert:

I: Sdp.$_{16}$ 92—125° (0,5 g), IIa: 125—139°, IIb: 139—150°, IIc: 150 bis 163°. IIa, IIb, IIc zusammen 7,5 g.

Aus Fraktion IIc wurde das Bisphenylurethan bereitet. Schmelzpunkt 149—151° aus Petroläther.

5,169 mg Subst.: 13,325 mg CO_2. 3,160 mg H_2O.

$C_{24}H_{30}O_4N_2$ Ber. C 70,20 H 7,37 Gef. C 70,30 H 6,84

Es ist wahrscheinlich, daß es sterisch nicht ganz einheitlich ist. Es ist aber nicht identisch mit dem Bisphenylurethan eines Menthan-2,3-diols, das durch Hydratation des Menthenoxyds erhalten worden ist. Schmp. 83—85° aus Petroläther.

4,871 mg Subst.: 12,445 mg CO_2, 3,290 mg H_2O.

$C_{24}H_{30}O_4N_2$ Ber. C 70,20 H 7,37 Gef. C 69,68 H 7,56

Auch dieses Bisphenylurethan ist wahrscheinlich sterisch nicht ganz einheitlich, da zwei Menthan-2,3-diole des trans-Menthans mit trans-Stellung der Hydroxyle möglich sind.

Glykolsäure. Zum Nachweis der Glykolsäure wurden bei einem eigens dazu angesetzten Oxydationsversuch die am höchsten siedenden Fraktionen besonders sorgfältig fraktioniert. Zur Verseifung gelangte eine Fraktion V von der Zusammensetzung 63,5% C, 7,7% H.

5,450 mg Subst.: 12,690 mg CO_2, 3,736 mg H_2O.

Ber. für Diacetat des Menthandiols . . . C 65,58 H 9,44
„ „ Monoacetat-o-mono-acetylglykolat des Menthandiols . . . . . „ 61,11 „ 8,34

Nach der Analyse besteht die Fraktion aus angenähert gleichen Teilen beider Stoffe. Das gleiche Ergebnis hatte die Bestimmung der Verseifungszahl. 5 g wurden mit 60 ccm 2 n-äthylalkoholischer Kalilauge durch 20-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Nach dem Erkalten fand eine Ausscheidung von Kaliumglykolat statt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert. Der in Äther unlösliche Anteil wurde mehrere Male mit Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, durchgeschüttelt; vom Kaliumchlorid wurde abfiltriert,

[1]) Wallach gibt für ein schwach rechtsdrehendes p-Menthen-2-ol-1 Sdp.$_{10}$ 92° an.

die ätherische Lösung eingeengt und i. V. destilliert. Dabei ging die Essigsäure über, während die Glykolsäure als fester Rückstand zurückblieb. Die unreine Säure wurde mit Phenylhydrazin umgesetzt und als Phenylhydrazid vom Schmp. 115—118° (aus Essigester) charakterisiert. Mit einem aus Glykolsäure dargestellten Vergleichspräparat keine Depression. Ferner waren verschiedene für Glykolsäure charakteristische Reaktionen positiv:

Mit Eisenchlorid intensive Gelbfärbung[1]).

Mit wenig Wasser, konz. Schwefelsäure und einigen Tropfen einer 20%-igen alkoholischen Guajakollösung versetzt und mit einigen Kubikzentimetern Eisessig erwärmt, Violettfärbung; mit p-Kresollösung statt Guajakollösung grünbraune Färbung[2]).

Glykolspaltung des Menthan-2,3-diols mittels Bleitetra-acetat

7 g Fraktion IIa—IIc wurden mit 20 g Bleitetraacetat in 40 ccm Eisessig 3 Stunden gelinde erwärmt und nach dem Erkalten mit einem mehrfachen Volumen abs. Äthers versetzt. Die Bleisalze wurden in der üblichen Weise abgetrennt. Das Reaktionsprodukt wurde in 2 Fraktionen aufgefangen: I. $Sdp._{13}$ 120—125°, II. 125—130° (Hauptmenge 125—127°). Beide Fraktionen färbten fuchsinschweflige Säure rotviolett.

I. 5,026 mg Subst.: 13,265 mg CO_2, 4,510 mg H_2O. — II. 4,580 mg Subst.: 11,660 mg CO_2, 3,860 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$ (α-Methyl-α'-isopropyldialdehyd)

Ber.	C	70,53	H	10,66
Gef.	„	I. 71,98, II. 69,43	„	I. 10,04, II. 9,43

Der Mittelwert des Kohlenstoffgehalts beider Fraktionen kommt dem berechneten Wert nahe, nicht freilich der Wasserstoffwert.

Ein besseres Ergebnis wurde bei der Glykolspaltung des Menthan-2,3-diols mit trans-ständigen Hydroxylen erhalten, von dem eine etwas größere Menge zur Verfügung stand. Es war das Präparat, das das oben beschriebene Bisphenylurethan vom Schmp. 83—85° gab. Die Oxydation dauerte hier 4 Stdn.

Bei der Fraktionierung des Reaktionsproduktes hatte hier die zweite, unter 12 mm zwischen 126—129° siedende Fraktion die richtige Zusammensetzung:

6,105 mg Subst.: 15,863 mg CO_2, 6,000 mg H_2O. Gef. C 70,86, H 11,00.

---

[1]) Berg, Bull. Soc. chim. France [3] **11**, 883 (1894).

[2]) Denigés, Bull. Soc. chim. France [4] **5**, 648 (1909); Ann. chim. [8] **18**, 180 (1909).

Aus 1,6 g davon wurde mit 3,7 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 20 ccm Eisessig das α-Methyl-α'-isopropyl-adipin-dialdehyd-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon dargestellt. Aus Benzol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 155—156°.

1,820 mg Subst.: 3,345 mg CO_2, 0,847 mg H_2O.

$C_{22}H_{26}O_8N_8$ Ber. C 49,79 H 4,94 Gef. C 50,13 H 5,21

Oxydation von p-Menthandiol-2,3 mit Permanganat

Das durch Hydratation des Menthenoxyds dargestellte Menthandiol-2,3 ist bereits früher von Hückel und Tappe der Oxydation mit Permanganat unterworfen worden. Unter den Oxydationsprodukten konnte aber damals nur die eingangs erwähnte Lactonsäure vom Schmp. 187° in geringer Menge gefaßt werden. Außer ihr entstanden größere Mengen nicht krystallisierender Oxydationsprodukte. Diese wurden mit Diazomethan verestert und oftmals im Hochvakuum fraktioniert. Auf diese Weise wurde schließlich eine Fraktion erhalten, die nach Analyse und Verseifungszahl zu rund 90% aus dem erwarteten Dimethylester der α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure bestand; ein Monomethylester, vermutlich der Ester der oben erwähnten Lactonsäure oder einer ihr isomeren Lactonsäure, konnte nicht vollständig abgetrennt werden.

Die genannte Fraktion $Sdp._{0,85}$ 90—92° gab folgende Analysendaten:

5,781 mg Subst.: 13,351 mg CO_2, 4,811 mg H_2O. Gef. C 62,99, H 9,31. — 21,18 mg Subst.: 10,62 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ entspr. 25,93% OCH_3.

$C_{12}H_{22}O_4$ Ber. C 62,56 H 9,63 OCH_3 26,96

Verseifungszahl: 2,7294 g Subst. verbrauchten 45,19 ccm n/2-methylalkoholische Kalilauge. Läge reiner Dimethylester der Dicarbonsäure vor, so hätten 47,43 ccm verbraucht werden müssen, während der Methylester der Lactonsäure nur 25,49 ccm erfordert.

Der Verseifungszahl nach besteht die Fraktion, falls nur der Dimethylester der α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure und der Methylester der Lactonsäure zugegen sind, aus 89,8% des ersteren und 10,2% des letzteren; nach dem Methoxylgehalt sind entsprechend 91,7% und 8,3% vorhanden.

Für die nächst niedere Fraktion wurden folgende Zahlen gefunden: 60,81% C, 9,72% H, 25,14% OCH_3; für die nächst höhere: 63,06% C, 9,96% H, 25,52% OCH_3. 4,2844 g Subst.: 70,73 ccm n/2-KOH entspr. 89,2% Dimethylester, 10,8% Ester der Lactonsäure. Die anderen Fraktionen, die alle zwischen 80 und 92° und zwischen

0,67—0,85 mm aufgefangen wurden, hatten durchweg zwischen 24 und 26 % Methoxyl.

15 g wurden mit 7,5 g Kaliumhydroxyd, die in 30 ccm Methanol gelöst worden waren, verseift, das Methanol abdestilliert und der Rückstand mit Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein flüssiger Rückstand, aus dem sich, zumal nach Zugabe von eisgekühltem Petroläther, Spuren von Krystallen abschieden. 2 g der öligen Säure wurden mit 70 ccm gesättigten Barytwassers versetzt, kurz erwärmt, filtriert, Kohlendioxyd eingeleitet, vom Bariumcarbonat abfiltriert, nochmals erwärmt, filtriert und im Vakuumexsiccator zur Trockne eingeengt. Das Bariumsalz wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert.

0,2058 g Subst.: 0,1315 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{16}O_4Ba$ Ber. Ba 40,70 Gef. Ba 37,60

Die durch Ansäuern mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte und ausgeätherte Säure blieb großenteils ölig und krystallisierte nur zum geringen Teil.

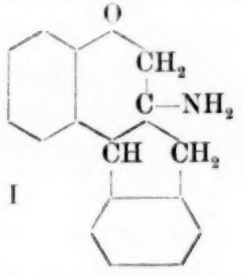
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Synthese des 2-Methoxy-μ-aminochromindans

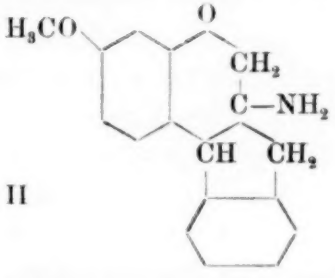
Von **P. Pfeiffer** und **H. Simons**

(Eingegangen am 2. März 1942)

Nachdem vor kurzem P. Pfeiffer und H. Epler[1]) das μ-Aminochromindan der Formel I beschrieben haben, teilen wir im folgenden die Synthese seines Methoxylderivats II mit.



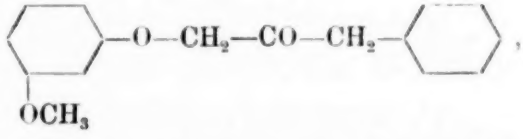
I



II

Es handelt sich hier um Verbindungen, die das Ringsystem des Brasilins und Hämatoxylins enthalten und diesen konstitutionell recht nahe stehen.

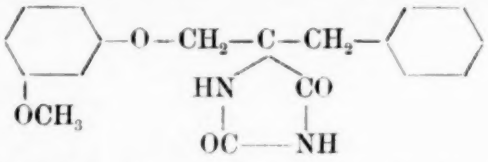
Zur Synthese der Verbindung II geht man vom Resorcinmonomethyläther aus und führt diesen in die m-Methoxyphenoxyessigsäure und weiterhin in das m-Methoxy-phenoxyacetonitril über. Dann behandelt man das Nitril mit Benzylmagnesiumchlorid und erhält so das m-Methoxy-phenoxyphenylaceton III



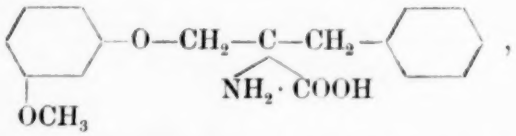
das in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 48—49° krystallisiert und ein Semicarbazon vom Schmp. 143° gibt.

[1]) Liebigs Ann. **545**, 263 (1940).

Mit Ammoniumcarbonat und Cyankalium unter Kohlendioxyddruck geht das Keton in den Hydantoinkörper IV



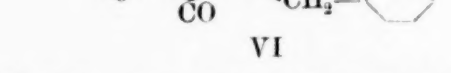
über (Schmp. 178,5°), der bei der alkalischen Spaltung die Aminosäure V gibt:



die durch ihr innerkomplexes Kupfersalz (glänzende, violette Krystalle) und ihr Acetylderivat (farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 232°) näher charakterisiert wurde.

Wird nun die acetylierte Aminosäure mit syrupöser Phosphorsäure erwärmt, so werden zwei isomere cyclische Ketone erhalten, von denen das Keton A, das Hauptprodukt der Reaktion, farblose Prismen vom Schmp. 134—135°, das Keton B feine, farblose Nadeln vom Schmp. 156° bildet. Das erstere Keton gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, das letztere eine orangerote Halochromie.

Daß bei dieser Reaktion zwei Ketone entstehen, ist leichtverständlich, da die Carboxylgruppe entweder mit dem methoxylierten, oder aber mit dem methoxylfreien Benzolkern unter Wasserabspaltung reagieren kann, wobei sich entweder ein Chromanonderivat VI oder aber ein Indanonderivat VII bildet.



VI

VII

Wir können noch nicht entscheiden, welchem der beiden Ketone die Formel VI und welchem die Formel VII zukommt. Für die Konstitution des Schlußgliedes der Reaktionsfolge, des tetracyclischen Chromindankörpers, spielt eine eindeutige Festlegung der speziellen Konstitution der beiden Ketone keine Rolle, da bei Annahme der Formel VI für die eine oder die

andere Verbindung zuerst der Chroman- und dann erst der Indanring, bei Annahme der Formel VII zuerst der Indan- und dann erst der Chromanring geschlossen wird.

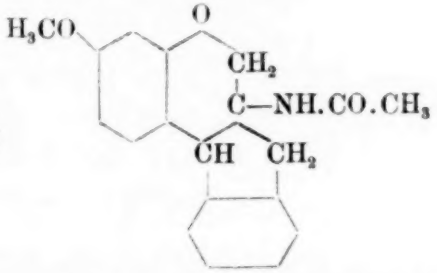
Mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Phosphatpufferlösung lassen sich die beiden Ketone zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduzieren. Hierbei bilden sich aus jedem der beiden Ketone zwei isomere Alkohole, die im Verhältnis von cis- und trans-Form zueinander stehen. Wir haben also insgesamt vier untereinander isomere sekundäre Alkohole, von denen wir die Reduktionsprodukte des Ketons A (Schmelzpunkt 134—135°) als Alkohole A 1 und A 2, die des Ketons B (Schmp. 156° als Alkohole B 1 und B 2 bezeichnen wollen:

		Alkohol A 1			Alkohol B 1
Keton A	↗	Schmp. 204°	Keton B	↗	Schmp. 205°
Schmp. 134–135°	↘	Alkohol A 2	Schmp. 156°	↘	Alkohol B 2
		Schmp. 159°			Schmp. 168°

Die beiden Alkohole A 1 und B 1, die fast den gleichen Schmelzpunkt haben, aber ganz verschieden aussehen — A 1 bildet farblose, verfilzte, seidenartige, glänzende Nädelchen, B 1 farblose, prismatische Nadeln — zeigen im Gemisch eine Schmelzpunktsdepression von fast 20°.

Ringschlußversuche wurden nur mit den Alkoholen A 1 und A 2 durchgeführt, da nur sie uns in größerer Menge zur Verfügung standen. Sie geben mit sirupöser Phosphorsäure unter Wasserabspaltung ein und dasselbe 2-Methoxy-μ-acetylamino-chromindan der Formel VIII.

VIII



Die Verbindung krystallisiert aus Äther in kleinen, farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 164°. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 120—130° wird sie verseift und es entsteht das salzsaure Salz des freien Amins, welches kleine, verfilzte, farblose Nädelchen bildet, die bei 215—217° unter Braun-

färbung schmelzen. Das freie Amin selbst konnte nur als glasige Masse erhalten werden. Der Ersatz des Aminrestes durch die Hydroxylgruppe gelang nicht.

Versuchsteil

1. m-Methoxy-phenoxy-essigsäure[1])

Man erwärmt 124 g Resorcinmonomethyläther so lange mit 100 g Chloressigsäure auf dem Wasserbad, bis sich ein homogenes Gemisch gebildet hat (Temperatur der Schmelze etwa 65°) und fügt dann im Laufe von etwa 10 Minuten vorsichtig eine heiße Lösung von 142 g KOH in 200 ccm Wasser hinzu, wobei die Flüssigkeit ins Sieden gerät. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallkuchen, der mit 60 ccm Wasser zu einem dicken Brei verrührt wird. Man saugt scharf ab[2]) und wäscht den Rückstand so lange mit Methylalkohol, bis der nichtverbrauchte Resorcinmethyläther entfernt ist. Dann erhitzt man die krystallinische Masse — das Kaliumsalz der Methoxy-phenoxy-essigsäure — mit 1 Liter 20%-iger Salzsäure zum Sieden und erhält so die freie Methoxy-phenoxy-essigsäure als dickes, gelbbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Auswaschen mit Wasser. Ausbeute ungefähr 120 g. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 118°.

2. m-Methoxy-phenoxy-acetamid[3])

Man schmilzt in einem Dreihalskolben 100 g m-Methoxy-phenoxy-essigsäure zusammen, leitet durch ein Rohr, das sich am unteren Ende erweitert, einen kräftigen Ammoniakstrom in die geschmolzene Säure ein und kondensiert den sich bei der Reaktion bildenden Wasserdampf in einem absteigenden Kühler, so daß man den Verlauf der Reaktion gut an der übergehenden Wassermenge verfolgen kann. Während der

[1]) Vgl. hierzu auch C. Fr. Koelsch, J. Amer. chem. Soc. **53**, 304 (1931).

[2]) Aus dem angesäuerten Filtrat kann man durch Ausäthern unveränderten Resorcinmonomethyläther zurückgewinnen.

[3]) P. Pfeiffer u. E. Heinrich haben die Verbindung aus dem Ester der Säure mit Ammoniak erhalten: J. prakt. Chem. [2] **156**, 246 (1940).

ganzen Operation muß die Schmelze kräftig durchgerührt werden, auch muß durch vorsichtiges Erwärmen dafür gesorgt werden, daß sie homogen bleibt. Ist die Reaktion beendet, so gießt man die flüssige Reaktionsmasse in eine Schale, wo sie nach kurzer Zeit erstarrt. Ausbeute an rohem Amid vom Schmelzpunkt 106—107° fast 100% d. Th. Aus viel Wasser umkrystallisiert: Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 109—110°.

3. m-Methoxy-phenoxy-acetonitril[1])

Man gibt zu einer etwa 110° heißen Schmelze von 72 g m-Methoxy-phenoxy-acetamid 48 g Phosphorpentoxyd und destilliert das gebildete Nitril im Vakuum ab, wobei man das Vakuum langsam steigert, um ein Sublimieren des noch nicht umgesetzten Amids zu verhindern. Ausbeute an Nitril 55% d. Th.; Siedepunkt des reinen Nitrils 167—168° bei 15 mm Druck.

4. m-Methoxy-phenoxy-phenylaceton

Man stellt aus 94,5 g frisch destilliertem Benzylchlorid und 19,5 g Magnesium eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid her, gibt unter Eiskühlung tropfenweise 48 g m-Methoxy-phenoxy-acetonitril, die mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt sind, hinzu, läßt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt auf Eis. Dann säuert man mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus, schüttelt die ätherischen Auszüge zweimal mit 1 n-Natriumcarbonatlösung und schließlich mit Wasser aus, trocknet sie mit wasserfreiem Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Sdp. 220—230° bei 12 mm Druck. Das Destillat erstarrt bald zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die auf Ton abgepreßt und aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 48 bis 49°. Leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe.

5,093 mg Subst.: 14,020 mg CO_2, 2,880 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$ Ber. C 75,00 H 6,25 Gef. C 75,08 H 6,32

[1]) Nach einem Patent der Ciba (C. 1938, I, 2022) darstellbar aus Resorcinmonomethyläther und Chloracetonitril.

Oxim. Darstellung auf die übliche Weise mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nädelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Die Substanz beginnt bei 63° zu schmelzen und ist erst bei 74° klar durchgeschmolzen (Gemisch von syn- und anti-Form?).

5,315 mg Subst.: 0,245 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,28

Semicarbazon. Darstellung wie üblich. Aus Methylalkohol: Farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 143°.

4,458 mg Subst.: 0,517 ccm N (29°, 757 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 13,42 Gef. N 13,57

5. 5-(m-Methoxy-phenoxy-)methyl-5-benzyl-hydantoin

Man versetzt eine Lösung von 4,2 g Keton in 40 ccm Alkohol unter Rühren mit einer Lösung von 3,2 g Cyankalium und 12,8 g Ammoncarbonat in 40 ccm Wasser und erhitzt das Gemisch 3 Stunden lang in einem Autoklaven unter einem Druck von 20 Atm. Kohlendioxyd auf 100°. Nach dem Erkalten löst man die Reaktionsmasse unter Erwärmen in verd. Natronlauge, filtriert heiß und säuert das Filtrat mit verd. Salzsäure an. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, den man nach etwa 2 Stunden abfiltriert, mit Wasser wäscht und aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 178,5°. Ausbeute etwa 85% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Pyridin, Eisessig und Aceton. Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Chloroform.

4,633 mg Subst.: 0,353 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,77

6. β-(m-Methoxy-phenoxy)-β-phenyl-α-amino-isobuttersäure

Man kocht 5 g Hydantoin in einem Silberkolben 3 Tage lang mit 80 ccm 25%-iger Kalilauge und säuert das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure schwach an, worauf die gebildete Aminosäure ausfällt. Durch Digerieren mit Aceton befreit man sie von nicht umgesetztem Hydantoin. Ausbeute an Rohprodukt 95% d. Th. Zur Analyse umkrystallisieren aus Methylalkohol. Schmelzpunkt unter Gasentwicklung

195—200°. Löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Aceton.

4,998 mg Subst.: 12,395 mg CO_2, 2,920 mg H_2O. — 6,136 mg Subst.: 0,248 ccm N (19°, 763,5 mm).

$C_{17}H_{19}O_4N$	Ber. C 67,77	H 6,31	N 4,65
	Gef. „ 67,64	„ 6,54	„ 4,75

Kupfersalz. Man gibt zu einer Lösung von 0,8 g Aminosäure in 30 ccm Methylalkohol die berechnete Menge Kupferacetat und erhitzt einige Zeit unter Rückfluß auf siedendem Wasserbad. Abscheidung des Kupfersalzes in schönen, glänzenden, violetten Krystallen. Ausbeute quantitativ. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zur Analyse trocknen bei 110°.

6,723 mg Subst.: 0,251 ccm N (18°, 757 mm). — 12,560 mg Subst.: 1,492 mg CuO.

$C_{34}H_{36}O_8N_2Cu$	Ber. Cu 9,58	N 4,22	Gef. Cu 9,49	N 4,36

Acetylderivat. Man erhitzt 2 g Aminosäure (Rohprodukt) und 2 g Natriumacetat mit 35 g Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden, läßt erkalten und erwärmt den erstarrten Inhalt mit der 3—4-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad. Es scheidet sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es gut mit Wasser, löst es unter Erwärmen auf dem Wasserbad in verd. Kalilauge, filtriert und säuert das Filtrat an. Es scheiden sich farblose Flocken aus, die aus wäßrigem Eisessig umkrystallisiert werden. Farblose, weiche Nadeln vom Schmp. 232°. Löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff.

4,672 mg Subst.: 0,172 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{19}H_{21}O_5N$	Ber. N 4,08	Gef. N 4,28

7. 7-Methoxy-3-acetylamino-3-benzyl-chromanon und 2-(m-Methoxy-phenoxy-methyl)-2-acetylamino-indanon

Man verrührt 3 g der Acetylaminosäure mit 25 g syrupöser Phosphorsäure (dargestellt aus 100 g P_2O_5 und 100 g reiner H_3PO_4) zu einem Brei, erhitzt ihn langsam unter ständigem Rühren auf 100° und hält die Temperatur so lange konstant, bis die Masse eine orangerote Farbe angenommen hat und klar durchsichtig geworden ist. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit auf Eis, saugt den gebildeten flockigen, farblosen Niederschlag ab, wäscht ihn mit eiskaltem Wasser, trocknet ihn auf Ton und löst ihn in Aceton. Beim Verdunsten des

Acetons scheiden sich am Rand der Krystallisierschale große, farblose Krystalle von prismatischem Habitus ab; auf dem Boden des Gefäßes hinterbleibt ein Harz, das durch Behandlung mit wenig Aceton ebenfalls zum größten Teil krystallinisch wird.

Die so erhaltenen Krystalle werden mit wenig Methylalkohol digeriert; der Rückstand wird scharf abgesaugt (Keton A) und das Filtrat (a) auf das isomere Keton B verarbeitet.

Keton A

Aus wäßrigem Methylalkohol krystallisiert das Keton A in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 134—135°. Ausbeute an reinem Keton A 55% d. Th. Löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Benzol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig-gelber Farbe. Unter der Uviollampe fluoresciert die Lösung des Ketons in konz. Schwefelsäure grüngelb. Die Verbindung ließ sich auf die übliche Weise weder in ein Semicarbazon, noch in ein Oxim überführen.

4,610 mg Subst.: 11,880 mg CO_2, 2,470 mg H_2O. — 4,781 mg Subst.: 0,185 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{19}H_{19}O_4N$	Ber.	C 70,15	H 5,85	N 4,31
	Gef.	„ 70,28	„ 6,00	„ 4,48

Keton B

Das obige methylalkoholische Filtrat (a) wird bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt und dann auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren feine, farblose Nädelchen aus (Keton B), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol bei 156° schmelzen. Das Keton B entsteht in geringerer Menge als das Keton A; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe.

4,850 mg Subst.: 12,455 mg CO_2, 2,480 mg H_2O. — 3,009 mg Subst.: 0,109 ccm N (20,5°, 770 mm).

$C_{19}H_{19}O_4N$	Ber.	C 70,15	H 5,85	N 4,31
	Gef.	„ 70,04	„ 5,72	„ 4,27

8. 7-Methoxy-3-acetylamino-3-benzyl-chromanol und 2-(m-Methoxy-phenoxy-methyl)-2-acetylamino-indanol(1)

Alkohole A 1 und A 2

Die Aufnahme von Stromstärke-Spannungskurven (Polarogrammen) mit einem Antweilerschen Polarographen zeigte, daß sich die beiden Ketone in einer wäßrig-alkoholischen Phosphatpufferlösung mit Natriumamalgam reduzieren lassen. Einzelheiten über diese Methodik vgl. bei P. Pfeiffer u. H. Epler[1].

Zur präparativen Durchführung der Reduktion stellt man sich zunächst eine Pufferlösung her, indem man 17 g primäres Natrium- und 89,5 g sekundäres Natriumphosphat in Wasser löst und die Lösung auf 250 ccm auffüllt. Dann gibt man zu einer Lösung von 0,4 g Keton A in 80 ccm Äthylalkohol 80 ccm der 2—3-fach verd. Pufferlösung, kühlt unter der Wasserleitung ab, bis die Lösung trüb wird, verdünnt bis zur Klärung der Flüssigkeit mit Wasser (man braucht etwa 23 ccm H_2O), versetzt mit 5 ccm 0,1 %-igem Natriumamalgam[2], turbiniert kräftig und gibt nach etwa 10 Minuten noch einmal 5 ccm des 0,1 %-igen Natriumamalgams hinzu. Die Lösung färbt sich anfangs intensiv gelb, doch ist die Farbe nach 1-stündigem Turbinieren fast verschwunden. Man saugt dann vom Amalgam ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne ein, digeriert den Rückstand mit Wasser, um die Phosphate aufzulösen, saugt das Ungelöste ab und trocknet auf Ton. Das Produkt sintert bei etwa 140° und gibt bei etwa 190° eine klare Schmelze. Es liegt ein Gemisch von zwei Alkoholen A 1 und A 2 vor.

Alkohol A 1. Zur Isolierung des Alkohols A 1 digeriert man das Alkoholgemisch mit kaltem Äther, saugt scharf ab und wäscht mit wenig Äther nach. Es hinterbleiben verfilzte, farblose, seidenglänzende Nädelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 204° schmelzen. Ausbeute an reinem Alkohol etwa 56 % d. Th. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, Petrol-

[1] Liebigs Ann. Chem. **545**, 277 (1940).

[2] Falls das Reaktionsgemisch beim Turbinieren nicht genügend durchgewirbelt wird, gibt man zweckmäßig noch etwas Quecksilber hinzu.

äther und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig-gelber Farbe. Die schwefelsaure Lösung zeigt anfangs unter der Uviollampe keine Fluorescenz. Nach kurzer Zeit verschwindet die Farbe und es tritt eine grünstichig-gelbe Fluorescenz auf.

5,346 mg Subst.: 13,665 mg CO_2, 3,080 mg H_2O. — 3,060 mg Subst.: 0,118 ccm N (23,5°, 762 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$	Ber. C 69,72	H 6,42	N 4,28
	Gef. „ 69,71	„ 6,45	„ 4,45

Alkohol A 2. Man läßt das beim Alkohol A 1 erwähnte ätherische Filtrat langsam verdunsten. Der Alkohol A 2 krystallisiert dann allmählich in farblosen, flachen Nädelchen aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther erhält man den Alkohol analysenrein. Schmp. 159°; Ausbeute 19% d. Th. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig-gelber Farbe, die nach einigem Stehen zurückgeht. Die Lösung zeigt dann unter der Uviollampe die gleiche grünstichig-gelbe Fluorescenz wie die H_2SO_4-Lösung des isomeren Alkohols vom Schmp. 204°.

4,765 mg Subst.: 12,140 mg CO_2, 2,750 mg H_2O. — 4,244 mg Subst.: 0,169 ccm N (25°, 741 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$	Ber. C 69,72	H 6,42	N 4,28
	Gef. „ 69,49	„ 6,46	„ 4,45

Alkohole B 1 und B 2

Die Reduktion des Ketons B zu den beiden Alkoholen B 1 und B 2 entspricht ganz der Reduktion des Ketons A. Das in diesem Falle erhaltene Alkoholgemisch sintert bei etwa 156° und wird bei 193° durchsichtig klar.

Alkohol B 1. Man löst das rohe Reduktionsprodukt in Äther und läßt das Lösungsmittel langsam verdunsten. Die zunächst abgeschiedenen farblosen Krystalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem Äther nachgewaschen. Es liegt hier der Alkohol B 1 vor. Das Filtrat dient zur Isolierung des Alkohols B 2. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man den Alkohol B 1 in farblosen, prismatischen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 205°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Alkohol A 1 vom Schmp. 204°, dessen Aussehen von dem des Alkohols B 1 grundverschieden ist, lag bei etwa 184°.

Der Alkohol B 1 ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol und Äther. Konz. Schwefelsäure löst zunächst farblos; nach einigem Stehen nimmt die Lösung eine grünstichig-gelbe Farbe an; die Fluorescenz im Uviollicht ist dann grünstichig-gelb.

4,825 mg Subst.: 12,350 mg CO_2, 2,820 mg H_2O. — 3,246 mg Subst.: 0,119 ccm N (20,5°, 743 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$	Ber. C 69,72	H 6,42	N 4,28
	Gef. „ 69,81	„ 6,53	„ 4,17

Alkohol B 2. Man läßt das unter B 1 erwähnte ätherische Filtrat langsam weiter verdunsten, wobei der Alkohol B 2 auskrystallisiert. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther erhält man die Verbindung analysenrein. Sie krystallisiert in Büscheln von farblosen, flachen Nadeln, die bei 168° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Die Ausbeute an diesem Alkohol ist sehr gering.

3,335 mg Subst.: 8,550 mg CO_2, 1,950 mg H_2O.

$C_{19}H_{21}O_4N$ Ber. C 69,72 H 6,42 Gef. C 69,92 H 6,54

9. 2-Methoxy-μ-acetylamino-chromindan

Man kann den Chromindankörper sowohl aus dem Alkohol A 1, wie auch aus dem isomeren Alkohol A 2 durch Wasserabspaltung erhalten. Zu seiner präparativen Darstellung nimmt man zweckmäßig das Alkoholgemisch, das bei der Reduktion des Ketons A entsteht.

Man verrührt 1 g des Gemisches der Alkohole A 1 und A 2 mit 10 g sirupöser Phosphorsäure zu einem Brei und erhitzt langsam unter ständigem Rühren im Schwefelsäurebad auf 90° [1]). Sobald die Mischung eine rotorange Farbe angenommen hat und ganz klar geworden ist, läßt man erkalten und gießt auf Eis, wobei sich ein farbloser Niederschlag abscheidet, den man nach 1—2 Stunden absaugt und gut mit Wasser auswäscht. Nach dem Trocknen auf Ton löst man das Reaktionsprodukt in siedendem Äther, filtriert und läßt das Filtrat langsam verdunsten, wobei sich der Chromindankörper krystallinisch abscheidet. Mehrfach aus Äther umkrystallisiert: Kleine, farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 164°. Leicht löslich in

[1]) Bei 50—60° findet kein Umsatz statt.

Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgrün gefärbt.

4,935 mg Subst.: 13,370 mg CO_2, 2,770 mg H_2O. — 2,380 mg Subst.: 0,094 ccm N (23,5°, 769 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N$	Ber. C 73,79	H 6,15	N 4,53
	Gef. „ 73,89	„ 6,28	„ 4,60

10. Hydrochlorid des 2-Methoxy-μ-amino-chromindans

Man versetzt eine Lösung von 0,4 g des Acetylaminokörpers in 16 ccm Äthylalkohol mit 8 ccm konz. Salzsäure und erhitzt das Gemisch 16 Stunden lang im Bombenrohr auf 120 bis 130°. Dann dampft man das Reaktionsgemisch bis zur beginnenden Krystallisation ein, gibt etwas Wasser hinzu und erhitzt, bis das ausgeschiedene Hydrochlorid wieder ganz in Lösung gegangen ist. Dann filtriert man, dampft das schwach braun gefärbte, klare Filtrat so lange ein, bis sich an der Oberfläche Krystalle zeigen und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das auskrystallisierte Hydrochlorid ist braun gefärbt; es wird noch einmal aus Aceton umkrystallisiert. Kleine, verfilzte, fast farblose Nädelchen, die bei 215—217° unter Braunfärbung schmelzen. Ausbeute 95% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und Wasser, sehr schwer löslich in Benzol.

4,623 mg bei 100° i. V. getrocknete Subst. gaben 11,280 mg CO_2, 2,480 mg H_2O. — 2,586 mg Subst.: 0,100 ccm N (20,5°, 743 mm). — 13,696 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 0,435 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_{17}H_{18}O_2NCl$	Ber. C 67,22	H 5,93	N 4,62	Cl 11,68
	Gef. „ 66,55	„ 6,00	„ 4,40	„ 11,26

Zur Darstellung des freien Amins wird die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit einem Überschuß an frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Dann wird filtriert und das Cl-freie Filtrat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt das freie Amin als schwach grünstichig-gelb gefärbte, zähe Masse, die nach längerer Zeit glasig erstarrt. Das Amin ließ sich nicht in krystallisierter Form erhalten.

Die Versuche, das salzsaure Salz durch Behandeln mit Natriumnitrit in den entsprechenden Oxykörper überzuführen, scheiterten. Es entstanden stets stickstoffhaltige Produkte von mehr oder weniger harzartigem Charakter.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Polyisobutylene

292. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **H. Staudinger, G. Berger** und **Kl. Fischer**[2])

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. Februar 1942

1. Einleitung

Die Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Stoffe ist wesentlich durch die Herstellung und Untersuchung von polymerhomologen Reihen gefördert worden[3]). Durch Vergleich von verschiedenen Gliedern einer solchen Reihe wurden die Zusammenhänge zwischen dem Durchschnittspolymerisationsgrad und den physikalischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe erforscht. Dadurch wurde erkannt, daß die auffallenden physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe, wie ihre Festigkeit, Elastizität, ihre Quellung, vor allem aber die kolloide Natur ihrer Lösungen eine Funktion der Größe und der Gestalt ihrer Makromoleküle sind und nicht von einem

[1]) 291. Mitt.: M. Staudinger, „Holz als Roh- und Werkstoff", im Erscheinen; gleichzeitig 53. Mitt. über Kautschuk; 52. Mitt.: H. Staudinger, Kautschuk **17**, 101 (1941).

[2]) Die hemikolloiden Polyisobutylene wurden im Jahre 1936 von Dr. G. Berger untersucht, die eukolloiden im Jahre 1939 und 1940 von Dr. Kl. Fischer. Die Untersuchungen mußten wegen Einberufung des letzteren abgebrochen werden. Bei der technischen Bedeutung der Polyisobutylene soll die Arbeit trotz ihrer Unvollständigkeit veröffentlicht werden.

[3]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 39.

besonderen micellaren Bau dieser Produkte abhängen, wie man früher vielfach annahm [1]).

Vollständige polymerhomologe Reihen von den niederen Gliedern über die Hemikolloide und Mesokolloide bis zu den höchstmolekularen Vertretern, den Eukolloiden [2]), können durch Polymerisation von Vinylderivaten unter verschiedenen Bedingungen erhalten werden [3]).

Es gelingt aber nicht, bei allen Vinylderivaten sämtliche Vertreter einer polymerhomologen Reihe herzustellen. So sind z. B. eukolloide Vertreter der Polyindene [4]) und der Polyanethole [5]) noch nicht bekannt. Bei der Polymerisation des Styrols [6]), des Vinylchlorids, des Acrylesters und des Vinylacetates kann man dagegen je nach den Polymerisationsbedingungen hemikolloide bis eukolloide Vertreter erhalten. Eine gleiche vollständige polymerhomologe Reihe liegt auch bei den Polyisobutylenen vor. Dort lassen sich unter Benutzung von verschiedenen Katalysatoren Polymerisationsprodukte vom niedersten bis zum höchsten Polymerisationsgrad gewinnen. Die hemikolloiden Vertreter werden in der Technik als Schmieröle verwandt [7]); die mesokolloiden und eukolloiden Produkte haben wegen ihrer kautschukähnlichen Eigenschaften Bedeutung [8]).

---

[1]) Vgl. z. B. die älteren Micellartheorien von Karrer, Hess, Bergmann und Pummerer und die neuere von K. H. Meyer, Z. angew. Chem. **41**, 935 (1928).

[2]) Über die Einteilung der organischen Kolloide, vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl., Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 124.

[3]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer, Berlin, 1932, S. 39.

[4]) H. Staudinger u. Mitarb., Helv. chim. Acta **12**, 934 (1929).

[5]) H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. **517**, 73 (1935).

[6]) Am Beispiel des Polystyrols ist die Änderung der Eigenschaften der polymeren Stoffe mit zunehmendem Polymerisationsgrad zuerst studiert worden. H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 (1929).

[7]) H. J. Waterman u. J. J. Leendertse, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 139 (1935); Trans. Faraday Soc. **53**, 231 (1936).

[8]) A. Schwarz, Kautschuk **13**, 183 (1937); W. J. Sparks, I. E. Lightbown, L. B. Turner, P. K. Frolich u. C. A. Klebsattel, Ind. Engng. Chem. Bd. **32**, 731 (1940); Kunststoffe **30**, 380 (1940); A. Springer, Kunststoffe **30**, 291 (1940).

2. Darstellung der Polyisobutylene

Über die Polymerisation des Isobutylens liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Vor allem existiert darüber eine große Patentliteratur. Relativ niedermolekulare, destillierbare Produkte vom Polymerisationsgrad 3—12 sind von Lebedew[1]) durch Einwirkung von Floridin auf Isobutylen und weiter von Watermann[2]) mittels Aluminiumchlorid oder Silicagel erhalten worden. Von Staudinger und Brunner wurde noch ein hemikolloides Produkt vom Durchschnittspolymerisationsgrad 27 isoliert[3]).

Zur Gewinnung größerer Mengen von hemikolloiden Produkten polymerisierten wir Isobutylen (160 g) mit entwässerter Floridaerde (150 g) und trennten die niedermolekularen, destillierbaren Produkte (etwa 100 g) von den hemikolloiden Produkten (etwa 50 g) durch Behandeln mit Aceton. Die niedermolekularen, acetonlöslichen Teile wurden durch Destillation i. V. und schließlich im Hochvakuum getrennt uud so flüssige Polyisobutylene vom Durchschnittspolymerisationsgrad 3—12 erhalten, die aber nicht weiter untersucht wurden. Die in Aceton unlöslichen, hemikolloiden Vertreter wurden durch fraktionierendes Ausfällen aus Benzollösung mit Aceton in höher- und niedermolekulare Fraktionen zerlegt. Die niedermolekularen Anteile lassen sich von den höhermolekularen auch durch Extraktion mit heißem Aceton abtrennen.

Mesokolloide und eukolloide Polyisobutylene vom Durchschnittspolymerisationsgrad über 500 werden nach dem Verfahren von Fritz Hofmann[4]) durch Polymerisation mit Borfluorid gewonnen. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Polymerisation heftig und führt zu mesokolloiden Produkten. Bei -80^0 bilden sich dagegen unter langsamer Polymerisation

[1]) S. W. Lebedew u. E. P. Filonenko, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 163 (1925).

[2]) H. J. Waterman, J. Over and A. J. Tulleners, Receuil Trav. chim. Pays-Bas 53, 699 (1934); J. J. Leendertsee, A. J. Tulleners u. H. J. Waterman, ebenda 52, 515 (1933).

[3]) H. Staudinger u. M. Brunner, Helv. chim. Acta 13, 1375 (1930).

[4]) Fritz Hofmann, Chemiker-Ztg. 57, 5 (1933); Fritz Hofmann u. M. Otto, F. P. 632768, C. 1928, II, 1035; DRP. 513862, C. 1932, I, 1713; 505265 u. 512959, C. 1931, II, 4094.

eukolloide Vertreter[1]). Man macht also hier dieselben Erfahrungen wie bei anderen derartigen Polymerisationsprozessen, z. B. bei der Polymerisation des Styrols[2]), nämlich daß bei tiefer Temperatur Vertreter mit höheren Durchschnittspolymerisationsgraden entstehen als bei höherer[3]).

Weiter standen uns für die folgenden Versuche eine Reihe technischer Präparate zur Verfügung[4]). Diese mesokolloiden und eukolloiden Polymerisate wurden durch Lösen in Toluol und durch fraktionierendes Ausfällen mit Aceton oder Methylalkohol in einzelne Fraktionen zerlegt, die durch Wiederholen der Operation gereinigt wurden.

Einige dieser Polyisobutylene wurden analysiert und haben danach die Zusammensetzung $(CH_2)_n$.

Tabelle 1

Analysen von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen[5])

Produkt		$\bar{p}$	% C	% H	Asche
Polyisobutylen I	Fr. 1	9000	85,73	14,47	—
	Fr. 2	4500	86,05	14,17	—
„ II	Fr. 1	1600	85,71	14,46	—
	Fr. 2	1100	85,74	14,30	—
	Fr. 3	600	85,70	14,30	—
Berechnet für $(C_4H_8)_x$:			C 85,63	H 14,37	

Was die Bildung der niederpolymeren Produkte betrifft, die sich durch Einwirkung von Floridin oder durch Aluminiumchlorid auf Isobutylen bilden, so können diese durch eine kondensierende Polymerisation entstanden sein)[6]; es kann also ein monomeres Molekül unter Wanderung eines Wasserstoff-

[1]) R. M. Thomas, W. J. Sparks and K. Frolich, M. Otto and M. Mueller-Cunradi, J. Amer. chem. Soc. **62**, 276 (1940).

[2]) H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 (1929); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **34**, 187 (1936).

[3]) Anders ist es bei den Polykondensationsprozessen; denn bei diesen entstehen bei höherer Temperatur Produkte mit höherem Molekulargewicht als bei tiefer: vgl. z. B. die Bildung von Superpolyestern nach W. H. Carothers.

[4]) Die Direktion der I. G.-Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, stellte uns in entgegenkommender Weise eine Reihe von Polymerisaten zur Verfügung, wofür wir ihr auch an dieser Stelle bestens danken.

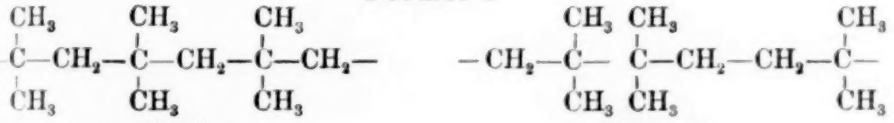
[5]) Die Mikroanalysen wurden von Dr. S. Kautz ausgeführt.

[6]) F C. Whitmore, Ind. Engng. Chem. **26**, 94 (1934).

atoms sich an die Doppelbindung eines anderen angelagert haben. Die Doppelbindung des dimeren Produktes kann dann mit einem weiteren monomeren Molekül reagieren usw. Durch eine solche kondensierende Polymerisation können sich nur relativ niederpolymere Produkte bilden, da die Doppelbindung in den höhermolekularen Produkten reaktionsträge wird. Die mesokolloiden und eukolloiden Polymeren verdanken ihre Bildung einer Kettenreaktion[1]), die an diesem Beispiel noch nicht studiert ist. In der Technik werden mesokolloide und eukolloide Polyisobutylene in der Regel durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Zur Konstitutionsaufklärung der Polymerisationsprodukte müßte untersucht werden, ob sich die monomeren Moleküle derart zusammenlagern, daß die Methylgruppen stets in 1,3-Stellung oder in 1,2-Stellung stehen, oder ob beide Gruppierungen in den polymeren Molekülen enthalten sind.

Formel 1



1,3-Stellung 1,2-Stellung

Diese Frage ist noch nicht definitiv aufgeklärt[2]). Da aber in den Polystyrolen[3]) wie in den Polyvinylacetaten[4]) diese Substituenten in 1,3-Stellung stehen, so kann man gleiches für die Polyisobutylene annehmen[5]).

[1]) H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 (1935). Vgl. vor allem die eingehenden Untersuchungen dieser Kettenreaktion von G. V. Schulz, Ergebnisse der exakten Naturwiss. **18**, 367 (1938); Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, München 1939, S. 29.

[2]) Vgl. R. M. Thomas, W. J. Sparks and K. Frolich, M. Otto and M. Mueller-Cunradi, a. a. O. S. 279.

[3]) H. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. **517**, 35 (1935).

[4]) H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. **488**, 8 (1931).

[5]) Über die Stellung der Substituenten in den polymeren Produkten vgl. S. C. Marvel u. C. E. Denoon, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1045 (1938); derselbe u. Ch. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. **60**, 280 (1938); **61**, 1682 u. 3234 (1939); derselbe u. J. Ch. Cowan, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3156 (1939).

Weiter ist festzustellen, ob sich bei der Polymerisation des Isobutylens Fadenmoleküle bilden, oder ob die Makromoleküle des Polyisobutylens zwar langgestreckt, aber verzweigt sind. Die Bildung solcher unregelmäßig gebauter Makromoleküle könnte durch geringe Verunreinigungen[1]) im Ausgangsmaterial hervorgerufen werden[2]), die die Verzweigungsreaktion veranlassen; solche Verunreinigungen sind in dem technischen Isobutylen nicht ausgeschlossen.

Schließlich muß noch erforscht werden, welche Endgruppen die Polyisobutylenkette besitzt; die eine Endgruppe könnte eine Methylgruppe, die andere eine Äthylenbindung sein. Diese Frage könnte eventuell durch Untersuchung der hemikolloiden Vertreter entschieden werden.

Die nachstehenden Untersuchungen befassen sich vor allem mit der Bestimmung des Polymerisationsgrades der Polyisobutylene, um Zusammenhänge zwischen Kettenlänge und physikalischen Eigenschaften zu studieren.

3. Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Kettenlänge der Polyisobutylene

Bei den Polyisobutylenen bestehen die gleichen Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und Durchschnittspolymerisationsgrad wie bei den ähnlich gebauten Hydrokautschuken[3]). Bei letzteren sind allerdings die eukolloiden Vertreter nur schwer zugänglich, so daß diese bisher nicht genauer untersucht sind, während diese bei den Polyisobutylenen leicht zu erhalten sind. Die Änderung der physikalischen Eigenschaften mit zunehmendem Polymerisationsgrad geht aus folgender Tab. 2 hervor.

---

[1]) Über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Polymerisation vgl. R. M. Thomas, W. J. Sparks and K. Frolich, M. Otto and M. Mueller-Cunradi, a. a. O.

[2]) Styrol, das geringe Mengen Divinylbenzol enthält, gibt ein unlöslich, begrenzt quellbares Polystyrol, vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935). Sehr geringe Mengen Divinylbenzol führen zu löslichen Produkten mit stark verzweigten Molekülen.

[3]) H. Staudinger, Helv. chim. Acta 13, 1332 (1930).

Die niedermolekularen Polyisobutylene bis zu einem Polymerisationsgrad 12 sind destillierbare Flüssigkeiten, deren Viscosität mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt. Die hemikolloiden Produkte vom Polymerisationsgrad 20 bis 150 sind zähe, klebrige Massen von ähnlicher Beschaffenheit wie die hemikolloiden Hydrokautschuke und Kautschuke. Auffallend ist ihre hohe Klebrigkeit; diese nimmt bis zu einem Polymerisationsgrad von etwa 50 zu, um nachher bei den mesokolloiden, vor allem bei den eukolloiden Produkten zu verschwinden. Die mesokolloiden und hauptsächlich die eukolloiden Polyisobutylene sind elastisch, ähnlich wie der natürliche Kautschuk und der eukolloide Hydrokautschuk. Wie sich schon aus den Untersuchungen des letzteren ergab, sind für die elastischen Eigenschaften des Kautschuks nicht etwa die Doppelbindungen ver-

Tabelle 2

Änderung der physikalischen Eigenschaften der Polyisobutylene mit steigendem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP)

Produkte	DP	Eigenschaften	Geschwindigkeit der Löslichkeit und Quellbarkeit						Viscosität bei 1%-ig. Lösung.*)
			Aceton	Äther	Benzol	Cyclohexan	CCl_4	Quellbarkeit	
Niedermolekulare	5—12	destillierbare Öle	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht lösl.	leicht löslich	rasch löslich ohne Quellung	sehr niederviscose Sollösungen
Hemikolloide	20—150	klebrige, schmierige Massen	nicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht lösl.	leicht löslich	löslich ohne Quellung	niederviscose Sollösungen
Mesokolloide	150—2000	plastische und elastische Massen	nicht löslich	schwer löslich	löslich	leicht lösl.	leicht löslich	lösl. unt. mäßiger Quellung	viscose Gellösungen
Eukolloide	2000–5000	zähe, wenig plastische, hochelastische Massen	nicht löslich	nicht löslich	schwer löslich	löslich	löslich	langsam lösl. unter starker Quellung	hochviscose Gellösungen

*) Über Sol- u. Gellösungen vgl. H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, II. Aufl. Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 78.

antwortlich, wie früher angenommen wurde[1]); sondern die Elastizität dieser Kohlenwasserstoffe ist lediglich eine Funktion der Moleküllänge[2]); denn Kautschuke, Hydrokautschuke und Polyisobutylene mit etwa 3000—5000 Kettenatomen zeigen ungefähr die gleiche Elastizität[3]). Bei dieser Gruppe hochpolymerer Kohlenwasserstoffe kann man weiter feststellen, daß die Plastizität mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt, während die Elastizität anwächst[4]).

W. Kuhn[5]), K. H. Meyer, H. Mark und andere nehmen an, daß bei der elastischen Dehnung die in ungedehnten Kohlenwasserstoffen stark gekrümmten Makromoleküle gestreckt werden. Die bei diesen hochpolymeren Kohlenwasserstoffen beim Streckungsvorgang erfolgte Krystallisation fände dadurch eine einfache Erklärung; so krystallisieren auch mesokolloide und eukolloide Polyisobutylene sehr gut beim Strecken[6]). Dies spricht dafür, daß in diesen Kohlenwasserstoffen langgestreckte unverzweigte Molekülketten vorhanden sind.

Diese heute übliche Annahme zur Erklärung der Elastizität und der Krystallisation steht im Widerspruch mit einer Reihe von Beobachtungen, die für die Formbeständigkeit der organischen Moleküle sprechen[7]). Aus Viscositätsmessungen läßt sich nämlich folgern, daß die Makromoleküle von linearmakromolekularen Stoffen auch in Lösung annähernd dieselbe langgestreckte Gestalt besitzen wie im festen Zustand[8]). Ist diese Schluß-

---

[1]) Vgl. F. Kirchhof, Kolloid-Z. **30**, 176 (1922); Kautschuk 6, 31 (1930): H. Fikentscher u. H. Mark, Kautschuk **6**, 5 (1930).

[2]) Vgl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta **13**, 1332 (1930); Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 921 (1930).

[3]) Wie weit sich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe von gleicher Kettenlänge in ihrer Elastizität unterscheiden, ist noch genauer zu untersuchen.

[4]) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2922 (1929).

[5]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936); Z. angew. Chem. **49**, 858 (1936); **51**, 642 (1938).

[6]) R. Brill u. F. Halle, Naturwiss. **26**, 12 (1938); C. S. Fuller, C. J. Frosch u. N. R. Pape, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1905 (1940).

[7]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl. Verlag Vieweg, Braunschweig 1941. S. 206.

[8]) Wöhlisch hat in seiner ersten Arbeit über die Kinetik statistischer Theorie der Elastizität des Kautschuks angenommen, daß die

folgerung richtig, dann muß eine andere Erklärung für die Elastizität und für die Krystallisation hochpolymerer Kohlenwasserstoffe gesucht werden. Darauf kann erst dann näher eingegangen werden, wenn die Frage nach der Form der Makromoleküle dieser hochpolymeren Kohlenwasserstoffe in Lösung wie im festen ungedehnten Zustand weiter geklärt ist. Vor allem muß die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe bekannt sein; denn sowohl im Kautschuk und Hydrokautschuk[1]) wie in den Polyisobutylenen läßt sich noch nicht entscheiden, ob die langgestreckten Makromoleküle verzweigt oder unverzweigt sind[2]).

In bezug auf die Löslichkeit der verschiedenen Vertreter der polymerhomologen Polyisobutylene macht man dieselbe Feststellung wie bei anderen polymerhomologen Reihen. Die niedermolekularen Vertreter sind in einer großen Zahl von organischen Lösungsmitteln leicht löslich bzw. mit diesen mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit ab und die höchstmolekularen Produkte lösen sich nur in einer beschränkten Anzahl von Lösungsmitteln, und zwar nur in solchen, die die gelösten Makromoleküle besonders gut solvatisieren[3]). So sind z. B. die mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene in Cyclohexan viel leichter löslich als in Benzol. Daß das aliphatische Cyclohexan die Polyisobutylene stärker solvatisiert als das aromatische Benzol, läßt sich daran erkennen, daß die Viscositätszahlen von Polyisobutylenen in ersterem Lösungsmittel höher als in letzterem sind. Gleiches ist auch beim Hydrokautschuk der Fall; denn nach allgemeinen Erfahrungen sind die Viscositätszahlen eines Produktes in ver-

---

Teilchen eines Kautschuks langgestreckt und starr sind. Vgl. Vereinigte physikalisch-medizinische Gesellschaft, Würzburg, N. F. **51**, 253 (1926); Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).

[1]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19 (1940); **157**, 158 (1940); **158**, 304 (1941).

[2]) Seitenketten in langgestreckten Fadenmolekülen erhöhen die Elastizität; sie wirken gewissermaßen wie die Einlagerung von Weichmachern auf die Elastizität ein. Vgl. H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2922 (1929); vgl. Überreiter, Z. physik. Chem. (B) **46**, 157 (1940).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179**, 321 (1937); G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46**, 155 (1940).

schiedenen Lösungsmitteln um so höher, je besser die Lösungsmittel das Produkt solvatisieren[1]).

Die Unterschiede in der Löslichkeit von hochmolekularen Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich besonders leicht dadurch feststellen, daß man die Menge von Fällungsmitteln bestimmt, die einer Lösung zugegeben werden muß, um eine Ausfällung zu erreichen. Sie ist in guten Lösungsmitteln weit größer als in schlechten[1]). Nach Tab. 3 ist Cyclohexan das beste Lösungsmittel für die Polyisobutylene, da die größte Menge von Fällungsmitteln notwendig ist, um aus der Lösung den polymeren Kohlenwasserstoff auszufällen. Benzol ist das schlechteste Lösungsmittel; denn hier genügen schon geringe Mengen von Fällungsmitteln, um die Ausfällung hervorzurufen. Toluol löst die Polyisobutylene, wohl infolge seiner aliphatischen Methylgruppe, schon besser als das rein aromatische Benzol. In allen Lösungsmitteln sind die höherpolymeren Produkte schwerer löslich als die von niederpolymeren[2]).

Tabelle 3

Löslichkeit von eukolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln (c = 5 g im Liter).

$$\text{Löslichkeit} = \frac{\text{Mol-Fällungsmittel}}{\text{Mol-Lösungsmittel}}$$

Lösungsmittel	DP = 1200		DP = 1700		DP = 2600	
	A.	M.[3])	A.	M.[3])	A.	M.[3])
Cyclohexan	1,52	—	1,11	—	0,97	—
Tetrachlorkohlenstoff.	0,71	0,56	0,51	0,38	0,47	0,36
Hexan	0,68	—	0,60	—	0,59	—
Benzol	0,24	0,28	0,09	0,11	0,02	0,05

A. = mit Aceton gefällt M. = mit Methanol gefällt

Bei Beginn der Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung des Kautschuks und Hydrokautschuks schien es auffallend zu

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

[2]) Vgl. die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Fällungstitration von G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179, 321 (1937); G. V. Schulz u. Br. Jirgensons, ebenda (B) 46, 105 (1940); diese soll auch auf die Polyisobutylene ausgedehnt werden.

[3]) Methanol ist mit Cyclohexan und Hexan nicht mischbar und deshalb nicht als Fällungsmittel zu gebrauchen.

sein, daß Produkte von einem Molekulargewicht von 100000 bis 500000 in organischen Lösungsmitteln noch leicht löslich sind; denn das Hexakontan vom Molekulargewicht 842 ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, und noch höhermolekulare Paraffine vom Molekulargewicht 5000 und mehr lösen sich nur in der Hitze etwas in organischen Lösungsmitteln auf[1]). Die leichte Löslichkeit der Polyisobutylene rührt von den seitenständigen Methylgruppen her. Es wurde bei den Paraffinen nachgewiesen, daß durch solche seitenständige Gruppen ihre Löslichkeit sehr stark zunimmt[2]).

Bei Polyprenen wurde durch Überführung in polymeranaloge Polyprane nachgewiesen, daß die Kolloidteilchen in ihren Lösungen Makromoleküle sind[3]) und nicht, entsprechend früherer Annahmen, Micellen[4]). Bei Polyisobutylenen ist ein solcher direkter Beweis für den makromolekularen Bau der Kolloidteilchen noch nicht erbracht, da bei diesen reaktionsträgen Kohlenwasserstoffen Umsetzungen zu polymeranalogen Produkten noch nicht durchgeführt werden konnten. Da aber bei den polymerhomologen Reihen der Polyisobutylene ähnliche Zusammenhänge zwischen ihren physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Vertreter und der Größe der Kolloidteilchen bestehen wie beim Kautschuk, so ist auch für die Lösungen der eukolloiden Polyisobutylene ein makromolekularer Bau der Kolloidteilchen anzunehmen[5]). Allerdings gilt diese Aussage nur für Lösungen in guten Lösungsmitteln. Die Lö-

[1]) Vgl. über ein hochmolekulares anormales Paraffin, Fr. Fischer u. H. Tropsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1330 (1927); H. Pichler, Z. angew. Chem. **51**, 412 (1938); Fr. Fischer u. H. Pichler, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 327 (1939).

[2]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 221 (1932).

[3]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 304 (1934).

[4]) K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1939 (1928).

[5]) Während früher fast allgemein ein micellarer Bau der Kolloidteilchen in hochmolekularer Lösung angenommen wurde, wird heute von vielen Autoren ohne weiteres ein makromolekularer Bau der Kolloidteilchen gefordert. Es sei darauf hingewiesen, daß der makromolekulare Bau der Kolloidteilchen erst dann gesichert ist, wenn er durch polymeranaloge Umsetzungen bewiesen ist.

sungen der eukolloiden Polyisobutylene in Benzol verhalten sich in mancher Hinsicht anormal; es muß deshalb noch untersucht werden, ob nicht die Kolloidteilchen in solchen Lösungen aus Assoziationen von Makromolekülen bestehen[1]).

Wie bei anderen linearmakromolekularen Stoffen[2]), so ist auch in der polymerhomologen Reihe der Polyisobutylene die Quellbarkeit der einzelnen Vertreter eine Funktion ihrer Molekülllänge. Die hemikolloiden Vertreter sind ohne Quellung löslich; mit steigender Kettenlänge werden die Quellungserscheinungen immer stärker; die eukolloiden Polyisobutylene vom Durchschnittspolymerisationsgrad 2000—5000 lösen sich unter starken Quellungserscheinungen (vgl. Tab. 2), da der Wirkungsbereich der langgestreckten Fadenmoleküle ein derartig großer ist, daß sie nur in relativ verd. Lösungen frei beweglich sind. Schon verdünnte, etwa 1%-ige Lösungen der eukolloiden Polyisobutylene sind Gellösungen; nur sehr verd. Lösungen, deren spezifische Viscosität 0,2 und weniger beträgt, sind Sollösungen mit freier Beweglichkeit der Makromoleküle. Die Lösungen der eukolloiden Polyisobutylene zeigen Abweichungen vom Hagen Poiseuilleschen Gesetz, wie dies bei allen Lösungen von eukolloiden linearmakromolekularen Produkten der Fall ist[3]).

4. Prüfung des Viscositätsgesetzes an hemikolloiden Polyisobutylenen

Nach dem Viscositätsgesetz für linearmakromolekulare Stoffe nimmt die Viscositätszahl $\lim_{c \to 0} \eta_{sp}/c = Z_\eta$ in Sollösungen proportional mit der Zahl der Kettenatome (n) von Fadenmolekülen zu.

(1) $$Z_\eta = K_m P = K_{äqu} \cdot n .$$

[1]) In Lösungen von Äthylcellulosen mit freien OH-Gruppen in Benzol sind die Kolloidteilchen nicht die Makromoleküle selbst, sondern Assoziationen derselben, also Übermoleküle; vgl. H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 71 (1938); E. Steurer, Kolloid-Z. 96, 333 (1941).

[2]) H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 251 (1929); Kolloid-Z. 54, 137 (1931).

[3]) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2921 (1929); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg 1941, S. 107.

Bei niedermolekularen Paraffinen und ihren Derivaten ist $K_{äqu}$ für Benzol[1]) 0,95 . 10^{-4}, für Tetrachlorkohlenstoff[1]) 1,05 . 10^{-4} und für Cyclohexan[2]) 1,2 . 10^{-4}. Es wurden die Viscositätszahlen von vier hemikolloiden Vertretern in diesen Lösungsmitteln bestimmt. Sie waren in Benzol, dem schlechtesten Lösungsmittel, am kleinsten, in Cyclohexan, dem besten, am höchsten (vgl. Tab. 4). Gleichzeitig wurde auch die Temperaturabhängigkeit ermittelt, und zwar das Verhältnis der Viscositätszahlen Z_η 60° zu dem der Viscositätszahlen Z_η 20° bestimmt. In Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff ist die Temperaturabhängigkeit ungefähr die gleiche wie bei niedermolekularen Kohlenwasserstoffen. In Benzol dagegen ist sie etwas höher; möglicherweise deshalb, weil hier schon in geringem Maße die Moleküle assoziiert sind.

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an hemikolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln

Fraktion	DP	$c_{g/Liter}$	η_r 20° C	Z_η 20° C	η_r 60° C	Z_η 60° C	$\frac{Z_\eta\ 60°\ C}{Z_\eta\ 20°\ C}$
				In Cyclohexan			
1	26	27	1,170	0,0063	1,140	0,0052	0,83
2	39	20	1,172	0,0086	1,148	0,0074	0,86
3	40	20	1,191	0,0096	1,167	0,0083	0,87
4	59	16	1,235	0,0147	1,203	0,0127	0,87
				In Tetrachlorkohlenstoff			
1	26	26	1,152	0,0058	1,127	0,0049	0,83
2	39	20	1,159	0,0080	1,136	0,0068	0,85
3	40	23	1,206	0,0090	1,177	0,0077	0,86
4	59	15	1,196	0,0130	1,173	0,0115	0,89
				In Benzol			
1	26	31	1,152	0,0049	1,141	0,0046	0,94
2	39	28	1,188	0,0067	1,184	0,0066	0,99
3	40	29	1,207	0,0071	1,212	0,0073	1,03
4	59	14	1,137	0,0098	1,140	0,0100	1,02

Das mittlere Molekulargewicht[3]) bzw. der mittlere Polymerisationsgrad dieser vier hemikolloiden Produkte wurde kryoskopisch in Cyclohexan ermittelt.

[1]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 707 (1935).

[2]) H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk 12, 121 (1936).

[3]) Über das nach osmotischer oder kryoskopischer Methode ermittelte Molekulargewicht vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935); 47, 163 (1940).

Tabelle 5

Kryoskopische Bestimmung von hemikolloiden Polyisobutylenen in Cyclohexan

Fraktion	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Δ	$\overline{M}$	$\bar{P} = \frac{\overline{M}}{56}$
1	27,2	0,3780	0,197	1420	25
	27,2	0,3744	0,193	1440	26
2	27,2	0,3191	0,108	2200	39
	27,2	0,3644	0,121	2200	39
3	27,2	0,3073	0,100	2300	41
	27,2	0,4881	0,170	2100	38
4	27,2	0,3073	0,065	3500	62
	27,2	0,3854	0,091	3100	55

Diese Werte müßten noch durch Molekulargewichtsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln nachgeprüft werden. In Benzol, dem schlechtesten Lösungsmittel für die Polyisobutylene, wurden in allen Fällen etwas höhere Werte für das Molekulargewicht erhalten; dies deutet ebenfalls darauf hin, daß Assoziationen vorliegen. Diese kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuwerten, da bei linearmakromolekularen Stoffen vielfach anormale Gefrierpunktsdepressionen beobachtet wurden, und zwar nicht nur bei Polysacchariden[1]), sondern auch bei Polyanetholen[2]).

Es wurden nun aus den mittleren Polymerisationsgraden und den Viscositätszahlen die K_m-Konstanten berechnet bzw. aus den Viscositätszahlen und der Kettengliederzahl (n) die $K_{äqu}$-Konstanten nach Gleichung 1 (vgl. Tab. 6).

Die bei den hemikolloiden Polyisobutylenen ermittelten $K_{äqu}$-Konstanten haben ungefähr dieselbe Größe wie die bei niedermolekularen einheitlichen Verbindungen gefundenen, wie folgende Zusammenstellung zeigt (Tab. 7).

---

[1]) Vgl. K. Hess u. Mitarb., Chemie der Cellulose, Leipzig, 1928; vgl. dazu H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1577 (1937).

[2]) H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73 (1935); H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2346 (1935).

Tabelle 6

Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten von hemikolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln

Fraktion	DP	n	Z_η	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
			In Cyclohexan		
1	26	52	0,0063	2,4	1,2
2	39	78	0,0086	2,2	1,1
3	40	80	0,0096	2,4	1,2
4	59	118	0,0147	2,4	1,2
			In Tetrachlorkohlenstoff		
1	26	52	0,0058	2,2	1,1
2	39	78	0,0080	2,0	1,0
3	40	88	0,0090	2,2	1,1
4	59	118	0,0130	2,2	1,1
			In Benzol		
1	26	52	0,0049	1,9	0,94
2	39	78	0,0067	1,7	0,86
3	40	80	0,0071	1,8	0,89
4	59	118	0,0098	1,7	0,83

Tabelle 7

Vergleich der $K_{äqu}$-Konstanten von fraktionierten hemikolloiden Polyisobutylenen mit denen bei niedermolekularen einheitlichen Substanzen gefundenen

	$K_{äqu}$-Konstanten in		
	Cyclohexan	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol
Bei niedermolekularen einheitlichen Substanzen	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	$0{,}95 \cdot 10^{-4}$
Bei hemikolloiden Polyisobutylenen	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$	$0{,}9 \cdot 10^{-4}$

Danach ist auch für hemikolloide Polyisobutylene mit 52—118 Kettengliedern das Viscositätsgesetz gültig. Die seitenständigen Methylgruppen haben also auf die Viscosität keinen Einfluß. Es haben demnach Verbindungen mit gleicher Kettenlänge, also kettenanaloge Verbindungen, die gleiche Viscositätszahl, unabhängig vom Durchmesser ihrer Fadenmoleküle, vorausgesetzt natürlich, daß diese Verbindungen verschiedenen Durch-

messers gleich solvatisiert sind[1]). Die Makromoleküle der hemikolloiden Polyisobutylene sind danach nach Formel 1 oder 2 konstituiert; Verzweigungen durch Nebenreaktionen sind in diesen Makromolekülen nicht vorhanden.

5. Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und Durchschnittspolymerisationsgraden bei mesokolloiden und eukolloiden Polymeren

a) Das Viscositätsgesetz bei mesokolloiden und eukolloiden Polymeren

In der Patentliteratur finden sich vielfach Angaben über die Höhe des Polymerisationsgrades dieser technisch wichtigen Produkte. Diese Werte sind voraussichtlich aus Viscositätsmessungen errechnet, unter der Annahme, daß auch bei den mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen das Viscositätsgesetz gilt, wie dies bei Cellulose und Cellulosederivaten der Fall ist[2]). Weitere Untersuchungen ergaben aber, daß bei den synthetischen Hochpolymeren, hauptsächlich bei Polyvinylderivaten kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Die bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Polystyrole sind nicht polymeranalog; denn die K_m-Konstanten von Polystyrolen werden um so kleiner, bei je höherer Temperatur die Polymerisation durchgeführt wurde. Polymerisiert man dagegen bei ein und derselben Temperatur, so erhält man Gemische von polymerhomologen Polystyrolen[3]) (vgl. Tab. 8), die die gleiche K_m-Konstante besitzen, unabhängig davon, ob sie durch Polymerisation von reinem Styrol oder von Styrollösungen gewonnen wurden. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde angenommen, daß bei verschiedenen Temperaturen Polystyrole mit verschiedenen Verzweigungsgraden sich bilden, ohne daß es bisher gelungen ist, die Art der Verzweigungen chemisch nachzuweisen.

---

[1]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 73.

[2]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl., Verlag Vieweg, Braunschweig, 1941, S. 92.

[3]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 36, 184 (1937); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 44, 227 (1939).

Tabelle 8

Beziehung zwischen Viscosität und Polymerisationsgrad bei fraktionierten Polystyrolen (Polymerisationstemperatur 132°) [1]

$\bar{P}$ osmotisch	$Z_\eta \cdot 10^2$	$K_m \cdot 10^4$ nach (1)
355	2,03	0,525
655	3,08	0,535
910	4,9	0,50
1010	5,4	0,50
1140	6,3	0,51
1680	9,1	0,505
1880	10,4	0,51
3230	17,7	0,51

Bei anderen Polyvinylderivaten, z. B. bei den Polyvinylchloriden [2], den Polyvinylacetaten [3], Polyacrylestern [3] und Polymethacrylestern [1] beobachtete man dagegen einen Gang der K_m-Werte, derart, daß diese — unabhängig von der Darstellungstemperatur — mit steigendem Molekulargewicht immer kleiner werden.

Die Beziehung zwischen Viscositätszahl und Polymerisationsgrad läßt sich bei einer Reihe dieser Produkte durch folgende, von R. Houwink vorgeschlagene Gleichung wiedergeben [4]:

$$Z_\eta = K \cdot P^{0,8-0,9}, \tag{2}$$

oder nach Schulz und Dinglinger [1]:

$$Z_\eta = K_m \cdot P + b. \tag{3}$$

Der Grund für das andersartige Verhalten dieser Polyvinylderivate ist noch nicht sicher bekannt. Möglicherweise besitzen diese Polyvinylderivate zwar langgestreckte, aber mäander-

[1] G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. [2] **158**, 136 (1941).

[2] H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

[3] H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

[4] R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] **157**, 15 (1940).

förmig gewundene Makromoleküle[1]). Man muß dann annehmen, daß bei den Hemikolloiden diese Mäanderform noch nicht so ausgesprochen ist wie bei den Mesokolloiden und Eukolloiden. Weiter ist möglich, daß die Makromoleküle der mesokolloiden und eukolloiden Vertreter keine Fadenmoleküle, sondern daß sie mehr oder weniger verzweigt sind. In diesem Fall müßte man annehmen, daß mit zunehmendem Polymerisationsgrad die Verzweigungen immer mehr zunehmen.

Um zur Lösung dieser Frage beizutragen, wurden die Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und dem osmotischen Druck bei mesokolloiden und bei eukolloiden Polyisobutylen genauer studiert. Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß bei den Makromolekülen dieser Gruppe Verzweigungen nicht sehr wahrscheinlich sind, nachdem die der Hemikolloide unverzweigt sind.

Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, gilt das Viscositätsgesetz für die mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene aber ebensowenig wie für die entsprechenden Vertreter der auf S. 111 genannten Vinylderivate, während es für Hemikolloide nach Versuchen des Abschnittes 4 noch gültig ist.

In der folgenden Tab. 9 sind die bisher beobachteten $K_{äqu}$ - Konstanten der Polyvinylderivate zusammengestellt. Die bei niedermolekularen Verbindungen bestimmten $K_{äqu}$-Konstanten liegen für die benutzten Lösungsmittel zwischen $0{,}95.10^{-4}$ bis $1{,}2.10^{-4}$. Die bei den mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen gefundenen $K_{äqu}$ - Konstanten sind also nur $^1/_2$ bis $^1/_5$ so groß wie die bei Niedermolekularen beobachteten Werte. Auch hier läßt sich kein Entscheid treffen, ob die Makromoleküle dieser Polyisobutylene mehr oder weniger mäanderförmig gewunden sind, oder ob sie Verzweigungen enthalten. Solche Nebenreaktionen sind nicht ausgeschlossen, da das Isobutylen voraussichtlich nie frei von Spuren von anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. von Butadien ist, die zu Verzweigungsreaktionen Anlaß geben können.

---

[1]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl. Verlag Vieweg, Braunschweig 1941, S. 217.

Tabelle 9

Vergleich der $K_{äqu}$-Werte von Polyvinylverbindungen

Produkt	Lösungsmittel	DP von bis	Kettengliederzahl n von bis	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Polyisobutylene	Toluol	600—9000	1200—18000	0,25—0,17
Polyvinylchloride	Tetrahydrofuran	1000—2500	2000—5000	0,52—0,27
Polyvinylacetat	Aceton	850—3650	1700—7300	0,26—0,12
Polyacrylsäuremethylester	„	870—3750	1700—7500	0,22—0,16
Polymethacrylsäuremethylester	„	250—2600	500—5200	0,27—0,10
Polystyrol	Toluol	800—6000	1600—12000	0,2—0,63

b) Osmotische Messungen

Die mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene verhalten sich in bezug auf ihre Quellbarkeit und die Viscosität ihrer Lösungen wie die Linearkolloide, wie man dies auch aus dem chemischen Aufbau erwarten sollte. Es wurde deshalb angenommen, daß auch sie ein anormales osmotisches Verhalten zeigen, daß also das van't Hoffsche Gesetz für ihre Lösungen nicht gilt, sondern daß mit steigender Konzentration die p/c-Werte ansteigen, wie dies bei Lösungen von Kautschuk, Polymethacrylestern, Nitrocellulosen und Polystyrolen der Fall ist[1]).

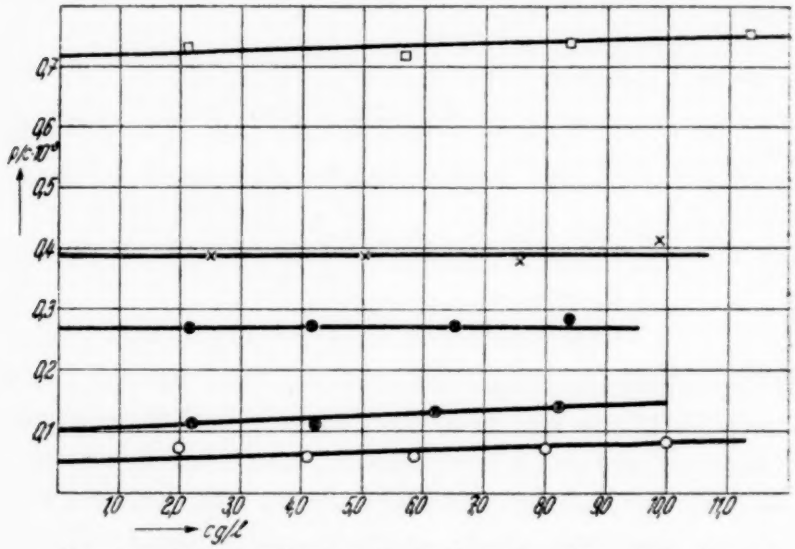
Es wurden einige osmotische Messungen an mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen in Toluol durchgeführt und dazu das von G. V. Schulz konstruierte Osmometer benutzt[2]). Auffallenderweise sind in diesem Lösungsmittel die p/c-Werte annähernd konstant, wie dies aus der graphischen Darstellung (vgl. umstehende Abbildung) hervorgeht.

Die Lösungen der Polyisobutylene in Toluol verhalten sich also in bezug auf ihren osmotischen Druck wie Lösungen von

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320, 2336 (1935).

[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936); vgl. auch Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Band II (1942), Verlag Lehmann, S. 49.

Sphärokolloiden, bei denen ebenfalls das van't Hoffsche Gesetz gilt. Nach ihrem ganzen sonstigen Verhalten liegen dagegen Linearkolloide vor. Es wurde schon in einigen anderen Fällen bei ausgesprochenen Linearkolloiden beobachtet, daß ihre Lösungen annähernd dem van't Hoffschen Gesetz gehorchen. So steigen z. B. die p/c-Werte von Polyvinylchloriden in Dioxan nur wenig an[1]) und ebenso die von Nitrocellulosen in Nitrobenzol[2]).



Anstieg der p/c-Werte mit wachsender Konzentration (c) von Polyisobutylenen in Toluollösung bei 27° C.

Polyisobutylenen I: ○ Fraktion 1. ⊙ Fraktion 2.
Polyisobutylenen II: • Fraktion 1. × Fraktion 2. □ Fraktion 3.

Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, daß der Anstieg der p/c-Werte stark vom Lösungsmittel abhängt[3]). Man kann aus diesen Versuchen schließen, daß die Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz in denjenigen Lösungsmitteln besonders stark sind, in denen die gelösten Fadenmoleküle gut solvatisiert sind[4]).

[1]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[2]) A. Dobry, J. chim. physique 12, 50 (1935); Bull. Soc. chim. France 22, 1882 (1935).

[3]) Vgl. z. B. A. Dobry, Kolloid-Z. 81, 190 (1937). Zusammenfassende Darstellung bei G. V. Schulz, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Band 2, Verlag Lehmann, 1942, S. 49.

[4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936); 184, 1 (1939).

Möglicherweise ist die annähernde Konstanz der p/c-Werte der Polyisobutylene in Toluol, ebenso wie die der Nitrocellulosen in Nitrobenzol oder der Polyvinylchloride in Dioxan darauf zurückzuführen, daß mit wachsender Konzentration Assoziationen stattfinden, die die p/c-Werte herabdrücken; dann wäre die Konstanz der p/c-Werte in diesen Fällen eine rein zufällige und nur dadurch bedingt, daß das Steigen der p/c-Werte bei wachsender Konzentration durch die zunehmende Assoziation in den konzentrierteren Lösungen aufgehoben wird.

Um diese Frage zu entscheiden, sollen noch osmotische Messungen von Polyisobutylenen in Cyclohexan durchgeführt werden. In diesem guten Lösungsmittel müßten sich diese Kohlenwasserstoffe wie die anderen linearmakromolekularen Stoffe verhalten; es müßten also die p/c-Werte mit wachsender Konzentration zunehmen. In Benzol, einem besonders schlechten Lösungsmittel, sollten dagegen die p/c-Werte mit wachsender Konzentration noch stärker als in Toluol sinken, falls bei höherer Konzentration Assoziationen eintreten.

Nach den Versuchen von A. Dobry an Nitrocellulosen haben die lim p/c-Werte von Nitrocellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche Größe, da in sehr verd. Lösungen in allen Fällen Makromoleküle gelöst sind. Deshalb ist anzunehmen, daß sich aus den lim p/c-Werten der Polyisobutylene in Toluol ihre mittleren Molekulargewichte errechnen lassen (vgl. Tab. 10). Über die Berechtigung dieser Annahme läßt sich erst dann entscheiden, wenn auch in diesem Falle die lim p/c-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt sind. Die Frage, ob in einer verd. Toluollösung Assoziationen oder Makromoleküle vorliegen, könnte weiter auch durch Bestimmung des osmotischen Druckes bei verschiedenen Temperaturen entschieden werden. Wenn die lim p/c-Werte mit höherer Temperatur entsprechend dem van't Hoffschen Gesetz ansteigen, dann liegen Makromoleküle vor. Sind dagegen die Makromoleküle assoziiert, so würden diese bei höherer Temperatur mehr oder weniger in Einzelmoleküle zerfallen; dieser Zerfall müßte sich durch einen stärkeren Anstieg der p/c-Werte zu erkennen geben [1].

[1] Über osmotische Messungen an Nitrocellulosen und Polystyrolen bei verschiedenen Temperaturen vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 180, 1 (1937); (B) 40, 319 (1938).

Tabelle 10

Bestimmung der mittleren Polymerisationsgraden von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen durch osmotische Messungen in Toluollösung bei 27°

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} 10^3$	$\lim_{c \to 0} \frac{p}{c}$	$\bar{M}$	$\bar{P}$
		Polyisobutylen I: Fraktion 1			
2,00	0,15	0,08			
4,10	0,26	0,06			
5,90	0,38	0,06	0,05	500 000	9000
8,00	0,57	0,07			
10,00	0,83	0,08			
		Fraktion 2			
2,20	0,23	0,10			
4,18	0,44	0,11	0,10	240 000	4500
6,20	0,77	0,12			
8,20	1,12	0,14			
		Polyisobutylen II: Fraktion 1			
2,13	0,58	0,27			
4,14	1,11	0,27	0,27	91 000	1600
6,54	1,77	0,27			
8,40	2,38	0,28			
		Fraktion 2			
2,54	0,98	0,39			
5,04	1,97	0,39	0,39	63 000	1100
7,57	2,88	0,38			
9,87	4,05	0,41			
		Fraktion 3			
2,62	1,90	0,73			
5,69	4,09	0,72	0,72	34 000	600
8,38	6,22	0,74			
11,30	8,49	0,75			

6. Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen in Toluol

Von den 5 Polyisobutylenen, deren Durchschnittspolymerisationsgrad durch osmotische Messungen in Toluol festgestellt war, wurden die Viscositätszahlen im gleichen Lösungsmittel bestimmt. Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit der Viscosität durch Bestimmung aus dem Verhältnis der $Z_\eta 60°$ zu dem von $Z_\eta 20°$ ermittelt. Diese Temperaturabhängigkeit ist nach nachstehender Tab. 11 größer als 1, während sie bei

Tabelle 11

Viscositätsmessungen an Polyisobutylenen in Toluol

	c g/Liter	η_r 20° C	Z_η 20° C	η_r 60° C	Z_η 60° C	$\frac{Z_\eta\ 60°\,C}{Z_\eta\ 20°\,C}$	
			Polyisobutylen I				
Frakt. 1	0,460	1,187	0,407	1,237	0,516	1,27	1,26
	0,540	1,222	0,412	1,277	0,513	1,25	
Frakt. 2	0,447	1,076	0,170	1,093	0,208	1,22	1,20
	0,447	1,076	0,170	1,091	0,203	1,19	
			Polyisobutylen II				
Frakt. 1	1,46	1,078	0,053	1,093	0,064	1,21	1,19
	1,53	1,082	0,054	1,096	0,063	1,17	
Frakt. 2	2,07	1,092	0,044	1,104	0,050	1,14	1,13
	2,00	1,091	0,045	1,102	0,051	1,13	
Frakt. 3	2,89	1,091	0,031	1,098	0,034	1,09	1,09
	3,93	1,122	0,031	1,134	0,034	1,09	

niedermolekularen Produkten ungefähr 0,8 bis 0,9 beträgt[1]). Daß die Viscositätszahlen bei 60° höher als bei 20° sind, kann eventuell so gedeutet werden, daß bei tieferer Temperatur diese mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene nicht makromolekular gelöst sind, sondern daß noch Assoziationen vorliegen, die beim Erwärmen zerfallen.

Aus den mittleren Polymerisationsgraden $\bar{P}$ der Tab. 10 wurde die mittlere Kettengliederzahl $\bar{n}$ dieser Polyisobutylene berechnet und aus ihrer Viscositätszahl der Tab. 11 ihre $K_{\bar{a}qu}$-Werte.

Tabelle 12

$K_{\bar{a}qu}$-Werte der mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylene in Toluol

	$\bar{P}$	$\bar{n}$	Z_η	$K_{\bar{a}qu} \cdot 10^4$
		Polyisobutylen I		
Fraktion 1	9000	18 000	0,410	0,23
„ 2	4500	9 000	0,170	0,19
		Polyisobutylen II		
Fraktion 1	1600	3 200	0,054	0,17
„ 2	1100	2 200	0,044	0,20
„ 3	600	1 200	0,031	0,25

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk u. Cellulose, Verlag Springer, 1932, S. 85 u. 171: derselbe u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 715 (1935).

Der $K_{äqu}$-Wert für niedermolekulare Stoffe in Toluol ist $0{,}95 \cdot 10^{-4}$. Berechnet man also unter Benutzung dieser Konstanten bei diesen Polyisobutylenen aus ihren Viscositätszahlen ihr Molekulargewicht, so sind die so errechneten Werte nur etwa $^1/_5$ der durch osmotische Messungen erhaltenen wirklichen Größen. Die mit der Konstante $0{,}95 \cdot 10^{-4}$ errechnete Durchschnittskettengliederzahl *Dn* gibt nur die Länge der langgestreckten Makromoleküle in Lösung an, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß für die Längenbestimmung eines langgestreckten Moleküls in Lösung das Viscositätsgesetz gültig ist; die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich daraus, daß auch für mesokolloide und eukolloide Cellulosen das Viscositätsgesetz gültig ist.

7. Viscositätsmessungen an mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen

Um die Temperaturabhängigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln zu studieren, wurden von einer Reihe mesokolloider und eukolloider Polyisobutylene die Viscositätszahlen bei 20° und bei 60° in 0,2%-igen Lösungen ermittelt. Der Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Produkte wurde durch viscosimetrische Messungen aus ihren Viscositätszahlen unter Benutzung der $K_{äqu}$-Konstante $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt. Aus der nachstehenden Tab. 13 ersieht man, daß die Temperaturabhängigkeit in Cyclohexan- und auch in Tetrachlorkohlenstofflösungen unter 1 ist; mit anderen Worten ist die Viscositätszahl in diesen Fällen bei 60° kleiner als bei 20°, wie dies bei niedermolekularen Verbindungen der Fall ist. Der geringe Anstieg bei den höchstmolekularen Produkten kann möglicherweise damit zusammenhängen, daß auch hier Assoziationen in ihren Lösungen vorliegen.

Überraschend ist dagegen die große Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahlen in Benzol, die so bedeutend ist, daß bei 60° die Viscositätszahlen eines eukolloiden Polyisobutylens über doppelt so groß sind als bei 20°. Dies deutet darauf hin, daß die eukolloiden Polyisobutylene in Benzol nicht normal gelöst sind; diese Frage soll noch durch weitere Versuche geklärt werden.

Tabelle 13

Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahlen in 0,2%-igen Lösungen von mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen in verschiedenen Lösungsmitteln

DP	Z_η 60° / Z_η 20° in		
	Cyclohexan	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol
260	0,83	0,84	0,90
590	0,87	0,90	1,09
1200	0,94	0,97	1,51
1700	0,95	0,96	1,94
2600	0,95	0,98	2,15

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Lettlands in Riga, Analytisches Laboratorium. Vorstand: Prof. M. Straumanis

Zur Viscosität und Molekülabbau der Proteine

Von **Br. Jirgensons**

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1942)

Es ist schon lange bekannt, daß beim Abbau eines Proteins auch die Viscosität in einer bestimmten Weise sich ändert[1]). Beim peptischen Abbau der Gelatine sinkt die Viscosität mit steigendem Abbaugrad[2]). Northrop[3]) hat gefunden, daß sehr geringe Anstiege in der Anzahl der neugebildeten Carboxylgruppen bei der Hydrolyse der Gelatine durch Pepsin sehr deutliche Herabsetzung der Zähigkeit bewirken. Komplizierter sind die Verhältnisse beim Casein. Waldschmidt-Leitz (a. a. O.), Sörensen[4]) sowie Holter, Linderström-Lang und Funder[5]) fanden, daß beim peptischen Abbau des Caseins die Viscosität anfangs zunimmt und nur bei einem weitgehenden Abbau sinkt. Um das zu erklären, wurden verschiedene Annahmen gemacht. Sörensen dachte, daß die Zunahme der Viscosität mit dem Auftreten neuer ionisierbaren Gruppen im Zusammenhang steht. Diese Gruppen haben angeblich eine starke Hydratation zur Folge. Holter, Linderström-Lang und Funder erklären den An-

[1]) Vgl. die Literatur bei Wo. Pauli u. E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1933, S. 242.

[2]) E. Waldschmidt-Leitz u. E. Simons, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **156**, 114 (1926).

[3]) J. H. Northrop, J. gen. Physiol. **12**, 529 (1928).

[4]) S. P. L. Sörensen, Kolloid-Z. **53**, 170 (1930).

[5]) H. Holter, K. Linderström-Lang u. J. Brönnike Funder, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **206**, 85 (1932).

stieg der Zähigkeit durch Bildung eines schwerlöslichen Phosphorpeptons, der als Zwischenprodukt sich bildet.

Bemerkenswert ist nun die Tatsache, daß Gelatine zu den Linearkolloiden, Casein dagegen zu den Sphärokolloiden gehört[6]). Nach den neuesten röntgenographischen Untersuchungen von Astbury und seiner Schule[7]) sind aber die Faserproteine, wie z. B. Gelatine, als denaturierte Sphäroproteine zu betrachten. Aus den Röntgenbildern eines denaturierten Ovalbumins oder Edestins ersieht man nur Abstände von 4,5 und 10 Å. Das sind die beiden unter rechtem Winkel zueinander stehenden seitlichen Abstände der Polypeptidketten. Beim Dehnen von denaturiertem Edestin und Ovalbumin erhält man das für die langgestreckte Polypeptidkette typisches Röntgenbild des β-Keratins. Alle Eiweißstoffe sind im Grunde faserförmig und können in gestreckte Kettenmoleküle übergeführt werden. Die sogenannten Sphäroproteine sind eingerollte Ketten, also als Knäuel oder Ballen zu denken. Manchmal können solche Knäuel auch kettenförmig sich zusammenlagern, wobei relativ dicke Fasern, ähnlich den perlschnurartigen Mikroben, sich bilden können. Als solches Beispiel kann man das Muskeleiweiß Myosin anführen. Mit Hilfe des Übermikroskops wurde unlängst von Ardenne und Weber[8]) gezeigt, daß Myosin wirklich solche Molekülfäden hat. Die Fäden sind meist mehrere Tausend $\mu\mu$ lang und 5—10 $\mu\mu$ dick.

Die Denaturierung eines Proteins kann als eine Vorstufe zum Abbau gedacht werden. Wie andert sich nun die Viscosität bei der Denaturierung? Wird Myosin denaturiert, so verschwindet die Strömungsdoppelbrechung und die Viscosität wird kleiner[9]), die Myosinfäden zerfallen in kugelförmige Bruch-

[6]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 1940.

[7]) W. T. Astbury u. R. Lomax, J. chem. Soc. (London) 846 (1935); W. T. Astbury, S. Dickinson u. K. Bailey, Biochem. J. **29**, 2351 (1935). Vgl. auch F. Halle, Kolloid-Z. **81**, 334 (1937). Über Gelatine vgl. auch J. R. Katz u. O. Gerngross, Kolloid-Z. **39**, 180 (1926); K. Hermann, O. Gerngross u. W. Abitz, Z. physik. Chem. (B) **10**, 371 (1930); W. T. Astbury u. W. R. Atkin, Nature (London) **132**, 348 (1933); W. T. Astbury, Chem. Weekbl. **33**, 778 (1936).

[8]) M. v. Ardenne u. H. H. Weber, Kolloid-Z. **97**, 322 (1941).

[9]) J. T. Edsall, J. P. Greenstein u. J. W. Mehl, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1613 (1939).

stücke, was auch mit dem Übermikroskop bestätigt wird[10]). Wird dagegen ein Sphäroprotein denaturiert, so erfolgt eine Auflockerung und Entrollung der Knäuel und die Viscosität soll erhöhen. Anson und Mirsky[11]), sowie Loughlin und Lewis[12]) hatten an den Sphäroproteinen Ovalbumin und Oxyhämoglobin gefunden, daß die Viscosität beim Denaturieren tatsächlich wächst.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von Staudinger und seiner Schule[13]) bestehen bestimmte Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekülgestalt. Die Sphärokolloide haben eine geringe, die Linearkolloide eine hohe Viscosität. Wenn auch die Viscosität der Proteine nicht nur von der Molekülgestalt, sondern auch von anderen Eigenschaften (chemischer Zusammensetzung, Ionisation) abhängt, so hat die Gestalt der Moleküle oder Mizellen doch den entscheidendsten Einfluß. Das bestätigen auch die neuesten Untersuchungen von Daniel und Cohn[14]), Polson[15]), sowie Neurath und Cooper[16]). Nach den Untersuchungen von Neurath[16a]) sind die Teilchen der meisten Sphäroproteine als Ellipsoide zu betrachten. Die Ellipsoide des nativen Ovalbumins sind 91 Å lang und 32 Å dick, die Ellipsoide des Edestins 237 und 55 Å, des Serumalbumins 145 und 34 Å lang und dick. Wird Serumalbumin denaturiert, so wächst die Viscosität und es entstehen Teilchen, die 359 Å lang und nur 20 Å dick sind.

---

[10]) M. v. Ardenne u. H. H. Weber, a. a. O. Da die Teilchen des denaturierten Myosins prinzipiell den Teilchen der Sphäroproteine gleich sind, so ist bei weiterem Abbau dieses Proteins ein komplizierter Gang der Viscosität (mit einem Maximum) möglich.

[11]) M. L. Anson u. A. E. Mirsky, J. Physiol. **60**, 50 (1925); J. gen. Physiol. **9**, 169 (1925); **12**, 273 (1928); **13**, 121, 133, 469, 477 (1930); J. physik. Chem. **35**, 185 (1931).

[12]) W. J. Loughlin u. W. C. M. Lewis, Biochemical J. **26**, 476 (1932).

[13]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie 1940; Die hochmolekularen org. Verbindungen, 1932.

[14]) J. Daniel u. E. J. Cohn, J. Amer. chem. Soc. **58**, 415 (1936).

[15]) A. Polson, Kolloid-Z. **88**, 51 (1939).

[16]) H. Neurath u. G. R. Cooper, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2248 (1940).

[16a]) H. Neurath, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1841 (1939). Vgl. auch J. L. Oncley, J. physic. Chem. **44**, 1103 (1940).

Nach dieser Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse über Viscosität, Denaturierung und Abbau der Proteine ist nicht zu verkennen, daß die Viscosität der Proteine hauptsächlich von der Teilchenform abhängt, und die anderen Eigenschaften, z. B. Ionisation, spielen nur eine untergeordnete Rolle. Wenn auch die Ionisation einen Einfluß auf die Viscosität hat[17]), so kommt das hauptsächlich dadurch zustande, daß durch die Aufladung eine Streckung der gekrümmten Peptidketten[18]), oder eine Auflockerung der Mizellen[19]) stattfindet — also wiederum durch eine Gestaltänderung der Teilchen.

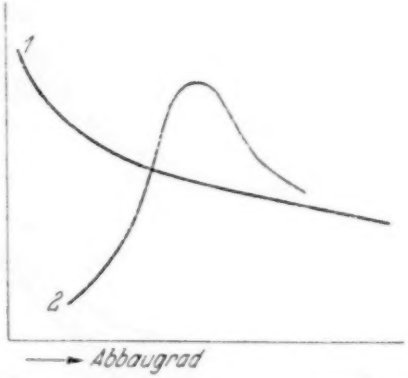


Abb. 1. Die Änderung der Viscosität bei dem Abbau von Linearproteinen (Kurve 1) und Sphäroproteinen (Kurve 2)

Verfasser dieser Arbeit hat Viscositätsmessungen an Casein und Desaminocasein, an Ovalbumin, Edestin sowie Gelatine ausgeführt. Die Ergebnisse sind mit den oben angeführten Schlußfolgerungen und Resultaten anderer Verfasser in guter Übereinstimmung. Beim Abbau der Gelatine fällt die Viscosität, weil die Teilchen immer kürzer werden (Abb. 2). Beim

Abb. 2. Abbau eines Linearproteins

Abbau eines globularen Proteins ist aber am Anfang eine Zunahme der Viscosität zu beobachten, es wird ein Maximum erreicht, und weiter erfolgt ein Absinken der inneren Reibung. Wird Casein mit HNO_2 bearbeitet, also desaminiert, so erfolgt dabei eine Denaturierung der relativ kompakten, globularen

[17]) Vgl. Wo. Pauli u. E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 1933, S. 250ff.

[18]) K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren org. Verbindungen, 1930.

[19]) G. Ettisch u. G. V. Schulz, Biochem. Z. 239, 48 (1931). Vgl. auch G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta 14, 1370 (1931).

Caseinteilchen, die Moleküle des Desaminocaseins bilden Faserbündel oder Netze (Übergang von *a* zu *b*, Abb. 3), die Lösungen sind hochviscos[20]). Die spezifische Viscosität der Lösungen des Desaminocaseins ist 5—10-mal größer als die der Lösungen des Caseins. Bei längerem Stehen in basischer Lösung fällt die Viscosität des Desaminocaseins, weil ein Abbau der Ketten zustande kommt[21]). Ein ähnliches Verhalten zeigten Ovalbumin und Edestin. Wird Ovalbumin oder Edestin durch NaOH ab-

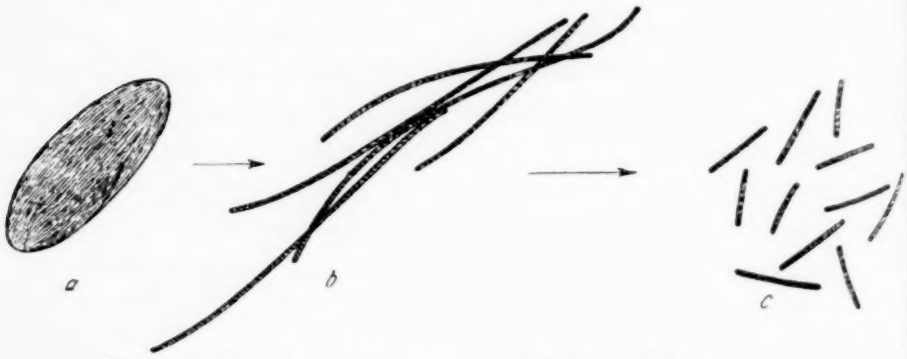


Abb. 3. Abbau eines Sphäroproteins

gebaut, so erfolgt am Anfang eine Zunahme der Viscosität, es wird ein Maximum erreicht und weiter fällt die Zähigkeit wieder ab (Abb. 1 und 3). Durch NaOH erfolgt also am Anfang eine Auflockerung der relativ kompakten Proteinteilchen, wobei die Molekülknäuel mehr oder weniger vollständig aufgelockert und entrollt werden. Durch weitere Einwirkung der Lauge erfolgt hydrolytischer Abbau, wobei die Faser in kürzere Gebilde aufgespaltet werden[21a]).

---

[20]) Br. Jirgensons u. Milda Strautmanis, Kollidný Schurnal (russ.) 7, 129 (1941).

[21]) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] 159, 303 (1942). Auch die Bearbeitung des Caseins auf künstliche Wollfaser erfolgt durch basische Stoffe, wobei hochviscose Lösungen von „denaturiertem" Casein gewonnen werden, wo faserige Teilchen vorliegen. Durch weitgehende Einwirkung basischer Stoffe erfolgt aber ein Abbau, wobei die Zähigkeit fällt.

[21a]) Das globulare Proteinteilchen wurde in Abb. 3 als Ellipsoid gezeichnet (a. a. O. Anm. [16a]). Der Übergang *a* → *b* ist noch besser verständlich, wenn wir das globulare Proteinteilchen als ein zylindrisches Ballen eines aufgerollten Fasernetzes der Hauptvalenzketten uns vorstellen. Bei der Denaturierung erfolgt dann zuerst die Entrollung

Versuchsteil

A. Casein und Desaminocasein. Verwendet wurden „Casein nach Hammarsten" von der Firma E. Merck. Es wurden 0,5%-ige Lösungen des Caseins in 0,02 n-NaOH verwendet. Das Desaminocasein wurde in der folgenden Weise hergestellt. 5 g Casein (nach Hammarsten) wurden in 100 ccm 0,1 n-NaCH gelöst und gleich nach der Auflösung mit 60 ccm konz. Essigsäure versetzt. Dann wurden langsam unter ständigem Umschwenken 20 ccm einer 20%-igen Lösung von Natriumnitrit im Wasser zugesetzt. Die Desaminierung erfolgte bei Zimmertemperatur und dauerte 30 Minuten. Das Desaminocasein fällt aus als weißer Niederschlag, der mit der Zeit eine schwach gelblichgraue Farbe annimmt. Das Gemisch wurde noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur und 30 Minuten bei 40—50° gehalten. Dann wurde das Desaminocasein abfiltriert, mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen, dann auf dem Filter noch mit Alkohol und Äther gespült. Eines von den Präparaten (Desaminocasein I) wurde im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur, ein anderes, das fast ebenso, wie oben beschrieben, hergestellt wurde, wurde bei +80° 2 Stdn. getrocknet (Desaminocasein II). Parallel wurde ebenso auch Casein getrocknet und der N-Gehalt des Caseins und Desaminocaseins bestimmt. Aus 5 g Casein wurden 4,25 g Desaminocasein erhalten.

Die Analysenresultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Jede Zahl ist Mittelwert von 2—3 Bestimmungen. Die Bestimmungen nach Kjeldahl wurden nach der Vorschrift von Parnas[22]) ausgeführt.

Tabelle 1

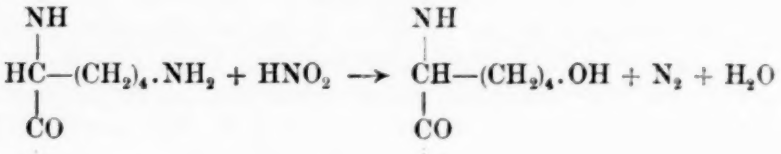
N nach Kjeldahl		N nach Dumas	
Casein I	13,92 %	Casein II	16,07 %
Desaminocasein I	13,39	Desaminocasein IIa	15,32
Differenz	0,53 %	Differenz	0,75 %
Casein II	14,39 %	Casein	16,07 %
Desaminocasein II	13,79	Desaminocasein IIb	15,36
Differenz	0,60 %	Differenz	0,71 %

Die Stickstoffdifferenzen nach Kjeldahl betrugen 0,53 und 0,60%, also 0,565%; nach Dumas aber 0,73%. Es wurde schon früher von

des Zylinders zu einem Film, der dann weiter in einzelne Fasern zerfällt. [Vgl. die Literatur über Monofilme der Proteine, z. B. E. Gorter u. F. Grendel, Trans. Faraday Soc. 22, 477 (1926); M. G. Ter Horst, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 33 (1936); J. Langmuir, V. J. Schaefer u. D. M. Wrinch, Science (New York) 85, 76 (1937); H. Neurath, Science (New York) 85, 289 (1937).]

[22]) J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. 114, 261 (1938).

einigen Forschern[23]), die das Desaminocasein untersucht hatten, festgestellt, daß eine weitgehende Hydrolyse bei der Desaminierung nicht stattfindet, sondern nur die freien Aminogruppen der Lysinradikale angegriffen werden, laut dem Schema:



Das bestätigen auch die Analysen des Verfassers. Da Casein 6 % Lysin enthält und Lysin 19,17 % N, so sollte Desaminocasein — wenn die Reaktion nach dem obigen Schema verläuft — um 0,57 % N weniger haben als Casein. Diese Zahl stimmt genau mit der gefundenen Differenz auf Grund der N-Bestimmungen nach Kjeldahl. Nach dieser Methode wird aber bekanntlich nicht aller Stickstoff erfaßt. Die Bestimmungen nach Dumas ergaben höhere Werte und auch eine etwas höhere Differenz. Die nach der Methode von Dumas ermittelten Zahlen sind sicherer und man kann nur annehmen, daß der etwas höhere Stickstoffverlust durch Desaminierung der bei einem geringen hydrolytischen Abbau neugebildeten NH_2-Gruppen, und auch durch die Desaminierung der NH_2-Endgruppen der Polypeptidketten bedingt ist.

In 0,02 n-NaOH quillt Desaminocasein und geht allmählich in Lösung. Im Ultramikroskop zeigt Desaminocasein das Bild eines typischen lyophilen Kolloids mit sehr schwachem Tyndallkegel. In Tab. 2 ist nun die Viscosität der Lösungen des Caseins und Desaminocaseins verschiedener Konzentration (in 0,02 n-NaOH) zu ersehen.

Die Viscosität wurde mit Ostwaldschen Viscosimetern mit Wasserzahlen 86,5 Sek. und 91,3 Sek. bei 25,0° gemessen.

Tabelle 2

	Desaminocasein	Casein
1 % Lösung	$\eta_{sp} = 2{,}755$	$\eta_{sp} = 0{,}405$
0,5 „	1,154	0,199
0,25 „	0,572	0,088
0,1 „	0,320	0,025

Schon diese Resultate zeigen (vgl. auch Abb. 4), daß Desaminocasein im Vergleich zu Casein eine sehr hohe Viscosität hat, was nur durch Umwandlung der globularen Caseinteilchen in faserige Gebilde verständlich sein kann.

[23]) M. S. Dunn u. H. B. Lewis, J. biol. Chem. **49**, 343 (1921); H. Steudel u. R. Schumann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **183**, 168 (1929); W. M. Sandström, J. physiol. Chem. **34**, 1071 (1930).

Bemerkenswert ist weiter die Abnahme der Viscosität des Desaminocaseins mit der Zeit (Tab. 3 und Abb. 5).

Tabelle 3

0,5 % Desaminocasein in 0,02 n-NaOH bei +25,0°

η_{sp}	2	Tage	nach	der	Auflösung	. . .	η_{sp} = 2,40
„	3	„	„	„	„	. . .	„ = 1,67
„	4	„	„	„	„	. . .	„ = 1,00
„	5	„	„	„	„	. . .	„ = 0,62
„	7	„	„	„	„	. . .	„ = 0,13

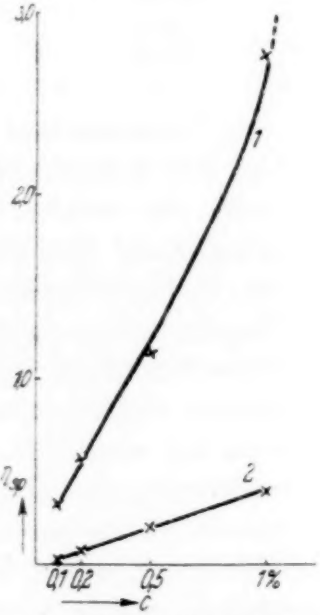


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration. 1 = Desaminocasein, 2 = Casein

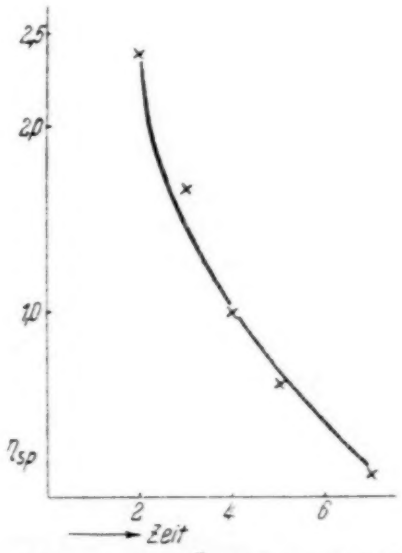


Abb. 5. Die Änderung der Viscosität des Desaminocaseins mit der Zeit

Diese Erniedrigung der Viscosität ist von dem Abbau der langen Faser zu verstehen. Casein hat ein „Molekulargewicht" von etwa 100000. Für verschiedene alte Lösungen des Desaminocaseins fand Verfasser mit Hilfe der Fällungstitration ein Molekulargewicht von etwa 6000[24]).

Interessant ist ferner der Zusammenhang zwischen Viscosität und Konzentration der zugesetzten Lauge. Schon Blasel und Matula[25]) fanden, daß die Viscosität des Des-

[24]) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **159**, 303 (1942).
[25]) L. Blasel u. F. Matula, Biochem. Z. **58**, 417 (1914).

aminoglutins ein Maximum der Zähigkeit bei 0,01 n-Lauge hat. Dasselbe wurde vom Verfasser bei Desaminocasein festgestellt (Tab. 4 und Abb. 6).

Tabelle 4

η_{sp} als Funktion der [OH']

NaOH Mol im Liter des Gemisches	0,5 % Desaminocasein	0,5 % Casein
0,0050	0,433	0,115
0,0075	0,817	0,136
0,0100	1,220	0,223
0,0125	1,040	0,218
0,0150	0,896	0,217
0,0500	0,410	

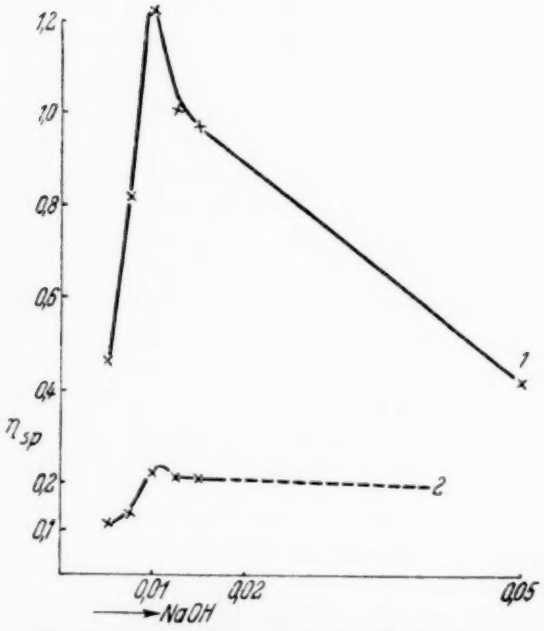


Abb. 6. Die Viscosität als Funktion der Konzentration der Lauge.
1 = Desaminocasein, 2 = Casein

Bemerkenswert ist nun die Tatsache, daß auch die von Staudinger und Trommsdorff[26]) untersuchte Polyacrylsäure ein ähnliches Verhalten zeigte. Beiden Stoffen gemeinsam ist auch die Erniedrigung der Viscosität durch Salze. Eine Erklärung dieser Tatsachen wurde von H. Staudinger und Trommsdorff (a. a. O.) gegeben.

Die Umwandlung des Caseins in Desaminocasein ist eines der krassesten Beispiele, wo ein Sphäroprotein in ein Linearprotein beim Abbau übergeführt wird. Nicht immer erfolgt der Abbau derart, daß die Knäuel anfangs entrollt werden und nur dann in kleinere Stücke zerfallen. Oft verläuft der Abbau auch so, daß die globularen Proteinteilchen direkt in

[26]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933).

kleinere, mehr oder weniger kompakte Bruchstücke zerteilt werden. Wird z. B. Casein mit HNO_3 behandelt, so entsteht ein Nitrocasein. Dieses Umwandlungsprodukt des Caseins gibt aber keine hochviscose Lösungen. Auch das Methylcasein, das z. B. durch Behandlung des Caseins mit Dimethylsulfat in stark basischer Lösung gewonnen wird, gibt nur niederviscose Lösungen. Durch Fällungstitration wurde gezeigt (vgl. a. a. O., Anm. [24]), daß auch in diesem Falle in Lösung sehr stark abgebaute Teilchen vorliegen. Wird Casein direkt mit NaOH in der Wärme abgebaut, so ist nur ein sehr flaches Maximum der Viscosität zu beobachten. Dagegen beim Abbau des Caseins durch Fermente (a. a. O., Anm. [5]) ist ein sehr ausgesprochenes Maximum zu sehen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser nicht durch eine Zunahme der Ionisation oder Bildung schwerlöslicher Zwischenprodukte, sondern durch Umwandlung der globularen Caseinteilchen in fibrillare Gebilde zu erklären ist.

B. Edestin. Edestin aus Hanfsamen (von der Firma Hoffmann-La Roche) wurde in einer 8,0-molaren Harnstofflösung gelöst und durch Erwärmung abgebaut. Ferner wurde Edestin in 2 n-NaCl-Lösung durch geringe Konzentration des NaOH abgebaut und die Viscosität gemessen. 2% Edestin in 2 n-NaCl hat eine $\eta_{sp} = 0{,}045$. Wird Edestin mit 8,0-molarer Harnstofflösung übergossen, so quillt das Protein und geht in Lösung. Dabei erfolgt eine Denaturierung und Spaltung der Edestinteilchen[27]). Die η_{sp} des Edestins in Harnstoff ist aber viel höher als in NaCl-Lösung und beträgt nach den Messungen des Verfassers 0,665 (für eine 2%-ige Lösung). Wird nun die Lösung des Proteins in Harnstofflösung 12 Stunden gekocht, so erfolgt weiterer Abbau, wobei die Viscosität bis zu 0,102 fällt. Das Molekulargewicht dieses Abbauproduktes beträgt [nach Bestimmungen durch Fällungstitration, sowie durch kryoskopische Messungen[28])] 4000—6000.

Eine 2%-ige Lösung des Edestins in 2 n-NaCl wurde ferner durch Erwärmung mit 0,1 n-NaOH abgebaut und die Viscositat des Gemisches gemessen. Über den Abbaugrad

[27]) The Svedberg u. A. J. Stamm, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2170 (1929); N. F. Burk u. D. M. Greenberg, J. biol. Chem. **87**, 197 (1930); Wo. Pauli u. L. Hofmann, Koll.-Beih. **42**, 34 (1935).

[28]) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. (im Druck).

geben die Fällungstitrationen einen Einblick[28]). Zu 5,0 ccm einer Lösung des Edestins wurde Aceton bis zu beginnender Trübung zugesetzt. Je stärker ein Protein abgebaut ist, um so mehr Aceton braucht man für die Fällung. Diese Resultate sind in der Tab. 5 und Abb. 7 zu ersehen.

Tabelle 5

Abbau des Edestins durch Erwärmung mit 0,1 n-NaOH

	η_{sp} einer 2%-igen Lösung bei 25,0°	ccm Aceton
1. Anfang, ohne Erwärmung	0,028	5,02
2. Erwärmt 10 Minuten bei 60° . . .	0,084	5,08
3. „ 40 „ „ 60° . . .	0,093	5,10
4. „ 80 „ „ 60° . . .	0,119	5,10
5. „ 160 „ „ 60—75° .	0,112	5,36
6. „ 320 „ „ 60—75° .	0,080	5,50

Mit fortschreitender Denaturierung und Abbau zuerst wächst die Viscosität, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder

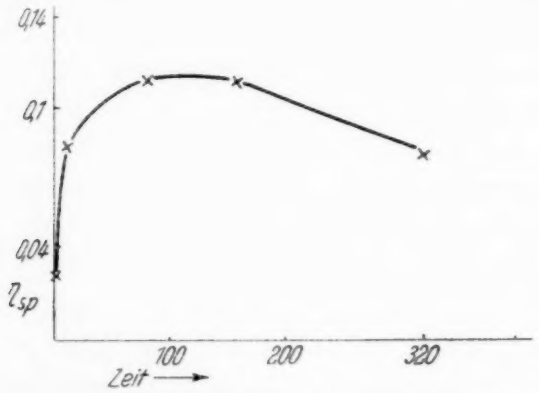


Abb. 7. Änderung der Viscosität des Edestins mit dem Abbau

ab. Da die Titrationswerte im Falle der Proben 1—4 kaum angestiegen sind (die Änderung 5,02 bis 5,10 liegt innerhalb der Fehlergrenzen), muß man schließen, daß bei Erwärmung 80 Minuten bei 60° nur eine Denaturierung stattfindet, wobei die Dissymmetrie der Teilchen wächst. Ein langsamer Abbau erfolgt nur bei längerer Erhitzung auf 60—75°.

C. Ovalbumin. Ähnliche Versuche wurden mit Ovalbumin ausgeführt. Elektrodialysiertes Ovalbumin wurde mit einer bestimmten Menge NaOH versetzt und in einem Wasserbade

bei bestimmter Temperatur erwärmt. Dabei erfolgt Denaturierung und Abbau, wobei auch hier die Viscosität wächst, erreicht ein Maximum und fällt dann ab. Die Resultate sind in der Tab. 6 und 7 und Abb. 8 zu ersehen.

Tabelle 6

0,5% Ovalbumin erwärmt mit 0,2 n-NaOH

	η_{sp} bei 25,0°
1. Anfang, nicht erwärmt	0,079
2. Erwärmt 10 Minuten auf 50—60° . .	0,098
3. „ 20 „ „ 50—60° . .	0,102
4. „ 30 „ „ 50—60° . .	0,100
5. „ 40 „ „ 50—60° . .	0,095
6. „ 50 „ „ 50—60° . .	0,091
7. „ 60 „ „ 50—60° . .	0,086
8. „ 150 „ „ 50—60° . .	0,046

Tabelle 7

0,5% Ovalbumin erwärmt mit 0,05 n-NaOH

	η_{sp} bei 25,0°
1. Nicht erwärmt	0,042
2. Erwärmt 15 Minuten bei 60—65° . .	0,100
3. „ 30 „ „ 60—65° . .	0,105
4. „ 45 „ „ 60—65° . .	0,097
5. „ 60 „ „ 60—65° . .	0,090
6. „ 120 „ „ 60—65° . .	0,046

D. Gelatine. Es seien hier nur einige Versuche über die durch thermolytischen Abbau gewonnenen Abbauprodukte der Gelatine angeführt[29]). Die durchschnittlichen Molekular- oder Teilchengewichte dieser Abbauprodukte wurden durch Fällungstitration bestimmt[30]). Die Resultate sind in der Tab. 8 zusammengestellt.

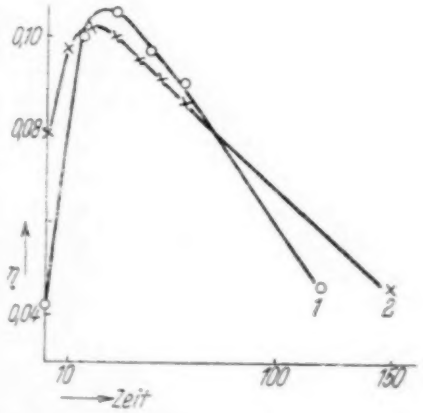


Abb. 8. Änderung der Viscosität des Ovalbumins mit dem Abbau. 1-NaOH 0,05 n; 2-NaOH 0,2 n.

[29]) Vgl. a. a. O., Anm. [1]), [2]), [3]), sowie eine Arbeit des Verfassers in Biochem. Z. **310**, 325 (1942).

[30]) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 21 (1942).

Tabelle 8

Abbau der Gelatine durch Thermolyse bei 100° in reinem Wasser

	η_{sp} einer 0,5 %-ig. Lösg.	Molekulargewicht
1. Gelatine nicht abgebaut	0,177	90 000
2. Durch 3-stünd. Thermolyse abgebaut .	0,048	31 600
3. „ 6- „ „ „	0,044	12 800
4. „ 12- „ „ „	0,033	8 900
5. „ 24- „ „ „	0,021	2 500

Zusammenfassung

Die Denaturierung und Abbau mehrerer Proteine (Casein, Ovalbumin, Edestin und Gelatine) durch verschiedene Agenzien (NaOH, HNO_2, Wärme) wurde viscosimetrisch verfolgt. Es wurde festgestellt, daß im Falle der Sphäroproteine bei Denaturierung und Abbau die Viscosität am Anfang wächst, ein Maximum erreicht und dann abfällt. Im Falle der Linearproteine dagegen ist keine Erhöhung, nur eine Erniedrigung der Viscosität beim Abbau zu beobachten. Ähnliche Beobachtungen anderer Verfasser wurden besprochen. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die Viscosität hauptsächlich von der Teilchengestalt abhängt und mit dem Grad der Dissymmetrie wächst. Im Falle der Linearproteine (Gelatine) erfolgt beim Abbau eine Verkürzung der Ketten, im Falle der Sphäroproteine (Edestin, Ovalbumin, Casein) dagegen werden die Molekülknäuel oder Ballen beim Abbau meistens zuerst entrollt, was mit einem Anstieg der Dissymmetrie und der Viscosität verbunden ist; bei weiterem Abbau, wenn die Hauptvalenzketten hydrolytisch gespalten werden, fällt die Dissymmetrie und damit auch die Viscosität.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums Herrn Prof. Dr. M. Straumanis dankt der Verfasser für das große Entgegenkommen, das er ihm bei der Ausführung dieser Arbeit zeigte.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany